

ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :.....



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

Par

Belhadj Aicha

Intitulé

*Modulation des propriétés hydrophiles des membranes à base de
PVA pour applications dans les cellules électrochimiques*

Soutenu devant le jury composé de :

Pr. MERROUCHE Abdallah	Université de M'sila	Président
Dr. GHARNOUT Zahia	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. NOUFEL Kamel	Université de M'sila	Examineur
Pr. TELLI Laid	Université de M'sila	Membre invité

Année universitaire : 2024/2025



Remerciements

Avant tout, je rends grâce à Allah le Tout-Puissant, qui m'a accordé la santé, la force et la volonté nécessaires pour entreprendre et mener à bien ce travail.

Ce mémoire marque la fin d'un parcours, mais aussi l'aboutissement de plusieurs mois de travail, d'efforts, de doutes parfois, et de belles découvertes. À ce titre, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont, chacune à leur manière, contribué à cette aventure.

Je remercie tout particulièrement l'ensemble de mes professeurs pour leur expertise, leur soutien constant et leurs précieux enseignements tout au long de mon parcours académique. Leur savoir approfondi et leur passion pour leur discipline ont été une source majeure d'inspiration, essentielle à mon développement personnel et professionnel.

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à **Dr Gharnout Zahia**, mon directrice de mémoire, pour son accompagnement rigoureux, sa disponibilité constante et la qualité de son encadrement tout au long de ce travail. Ses conseils éclairés, sa patience et ses encouragements ont été d'une grande aide à chaque étape de l'élaboration de ce mémoire. Travailler sous sa direction a représenté une véritable opportunité d'apprentissage, tant sur le plan scientifique que méthodologique. Je lui témoigne toute ma reconnaissance et mon profond respect.*

*Je remercie également chaleureusement le Professeur **Telli Laid**, dont les conseils avisés, la bienveillance et la grande disponibilité ont été un soutien précieux tout au long de ce travail. Son attention, sa gentillesse et ses encouragements m'ont profondément marqué. J'ai beaucoup appris à ses côtés. Merci infiniment, Professeur, pour votre confiance et votre accompagnement.*

*Mes remerciements s'adressent aussi au Professeur **Merrouche Abdallah**, président du jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette soutenance ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je remercie également le Dr **Noufel Kamel**, examinateur, pour le temps consacré à l'évaluation de ce mémoire et ses remarques constructives. Leur présence et leurs observations enrichissantes témoignent de leur engagement envers la qualité de la formation, et je leur en suis profondément reconnaissant.*

Belhadj Aicha



Dédicace



♥ *À ma mère*

Chère maman,

Merci pour tout l'amour, la tendresse et la force que tu m'as donnés au fil des années.

Tu as toujours été là, dans les bons moments comme dans les plus difficiles, avec ton sourire, tes mots doux et ta confiance en moi.

Même quand je doutais, tu me rappelais que j'en étais capable. Tu m'as encouragé, soutenu, consolé et surtout aimé sans condition.

Grâce à toi, j'ai appris à être patient, à croire en moi, à continuer malgré la fatigue ou les échecs.

Tu as tout donné sans jamais attendre quelque chose en retour.

Ce mémoire est le fruit de votre patience, de votre dévouement et de tout l'amour que vous m'avez donné sans compter, car derrière chaque page se cache ton soutien invisible mais essentiel.

Je te remercie du fond du cœur.

♥ *À mon père*

Cher papa,

*Je tiens à te remercier du fond du cœur pour tout ce que tu as fait pour moi
depuis le début de ce parcours.*

*Tu as toujours été un homme discret, fort et travailleur. Sans faire de bruit, tu as
toujours veillé à ce que je ne manque de rien, même quand les choses étaient
difficiles.*

*Grâce à ton courage, ton sens du devoir et ta patience, j'ai pu avancer
sereinement dans mes études. Tu as souvent mis de côté tes propres besoins pour
me permettre de réussir, et cela, je ne l'oublierai jamais.*

*Tu m'as appris à être sérieux, à respecter les autres, à garder la tête haute malgré
les obstacles.*

*Ce mémoire est le résultat, en grande partie, de tes sacrifices discrets.
Je te le dédie avec tout mon amour et ma profonde reconnaissance.*

♥ *À mes frères*

Merci à vous tous d'être toujours là pour moi.

Vos sourires et votre joie me donnent de la force pour avancer.

Je vous aime beaucoup.

Belhadj Aicha

Table des matières

Introduction	01
Chapitre I. Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions	03
I.1. Généralités	03
I.2. Définition des membranes	04
I.3. Classification des membranes échangeuses d'ions.....	04
I.3.1. Membranes poreuses.....	05
I.3.1. Membranes denses.....	05
I.3.3. Membranes minérales ou inorganiques.....	06
I.3.4. Membranes organiques.....	07
I.3.5. Membranes composites.....	07
I.4. Membranes échangeuses d'ions.....	08
I.4.1. Membranes homopolaires (mono-fonctionnelles).....	10
a) Membranes échangeuses de cations.....	10
b) Membranes échangeuses d'anions.....	10
I.4.2. Membranes hétéropolaires (bi-fonctionnelles).....	11
a) Membranes bipolaires.....	11
b) Membranes amphotères.....	11
c) Membranes mosaïques.....	12
I.5. Synthèse des membranes polymères.....	12
I.5.1. Choix des matériaux de base.....	13
I.5.2. Préparation de la solution polymère.....	13
I.5.3. Réticulation ou modification chimique (Si nécessaire).....	14
I.5.4. Mise en forme de la membrane.....	15
I.5.5. Séchage ou évaporation.....	15
I.5.6. Traitements post-synthèse.....	16
I.6. Caractérisations des membranes échangeuses d'ions.....	16
I.6.1. Capacité d'échange.....	17
I.6.2. Taux de gonflement.....	17
I.6.3. Résistance électrique.....	18
I.6.4. Permsélectivité.....	19
I.6.5. Sélectivité.....	20

I.7. Propriétés des membranes échangeuses d'ions.....	20
I.7.1. Une bonne perméabilité sélective.....	20
I.7.2. Une faible résistance électrique.....	21
I.7.3. Une bonne résistance mécanique.....	21
I.7.4. Une bonne stabilité chimique.....	21
I.7.5. Un faible coût.....	21
I.8. Applications des membranes échangeuses d'ions.....	22
I.9. Membranes polymère à base de PVA.....	23
Chapitre II. Protocole expérimental.....	26
II.1. Produits chimiques utilisés.....	26
II.2. Préparation des membranes à base de PVA.....	27
II.2.1. Membrane PVA-H ₃ PO ₄	27
II.2.2. Membrane PVA-Hydroquinone.....	27
II.2.3. Membrane ternaire: PVA-hydroquinone-H ₃ PO ₄	28
II.3. Matérielles utilisés.....	28
II.3.1. Electrodes.....	28
II.3.2. Cellule.....	29
II.3.3. Appareillage.....	29
II.4. Techniques expérimentales.....	30
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	30
a) Principe.....	31
b) Appareillage.....	31
II.4.2. Spectroscopie d'impédance.....	32
a) Principe.....	33
b) Conditions d'enregistrements.....	34
II.4.3. Chronopotentiométrie.....	35
a) Principe.....	35
b) Conditions d'analyse.....	35
Chapitre III. Résultats et discussion.....	36
III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	36
III.2. Capacité d'échange cationique.....	38
III.3. Taux de gonflement.....	41

III.4. Mesure de la conductivité ionique.....	42
III.5. Application dans l'électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte.....	45
III.5.1. Comportement électrochimique de la tension d'électrolyse.....	45
III.5.2. Comportement électrochimique de la tension d'électrolyse après une période de repos.....	47
Conclusion.....	49
Références bibliographiques.....	51

Introduction

Introduction

Dans le contexte de la transition énergétique, le développement de matériaux fonctionnels performants, durables et économiques est devenu une priorité. Les membranes polymériques occupent une place stratégique dans les systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible, les électrolyseurs ou les dispositifs de séparation ionique. Elles doivent assurer un transport ionique sélectif et résister simultanément à des conditions extrêmes de pH, de température et de contrainte mécanique. Le poly (alcool vinylique) (PVA), polymère hydrophile, biodégradable et peu coûteux, présente un fort potentiel pour la fabrication de telles membranes. Toutefois, sa forte affinité avec l'eau peut entraîner un gonflement excessif ou une perte de cohésion, limitant ainsi ses performances en milieu aqueux. D'où la nécessité de modifier ses propriétés physico-chimiques afin de le rendre plus adapté aux exigences des applications électrochimiques avancées.

Pour répondre à cette problématique, une stratégie consiste à moduler les propriétés hydrophiles du PVA par l'introduction d'additifs capables de modifier son interaction avec l'eau tout en améliorant ses propriétés électriques. Dans ce cadre, deux agents ont été retenus : l'acide phosphorique (H_3PO_4), qui agit à la fois comme source de protons et agent de réticulation, et l'hydroquinone, molécule aromatique capable de réduire l'hydrophilie par formation de liaisons hydrogène et d'augmenter la rigidité de la matrice polymérique. La combinaison de ces deux additifs pourrait permettre de concevoir des membranes protoniques dont les caractéristiques (gonflement, conductivité ionique, capacité d'échange, etc.) peuvent être finement ajustées selon les besoins.

Ce travail vise ainsi à étudier l'impact de ces modifications sur les propriétés hydrophiles et électriques des membranes à base de PVA, en vue de leur application dans des cellules électrochimiques à double compartiment. L'approche adoptée repose sur la réalisation de différentes caractérisations structurales (FTIR), ionique (CEI, SIE), complétées par une évaluation des performances en conditions réelles de fonctionnement.

Ce mémoire s'articule, en plus d'une introduction et d'une conclusion, autour de trois chapitres distincts :

Le premier chapitre propose une synthèse bibliographique approfondie sur les membranes échangeuses d'ions. Il en présente la définition, les différentes classifications, les principales propriétés, ainsi que les domaines d'application.

Le deuxième chapitre est dédié à la description du protocole expérimental. Il détaille les produits chimiques et les matériels utilisés, la méthode de préparation des échantillons, ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre, incluant notamment les analyses électrochimiques.

Le troisième et dernier chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus et en propose une analyse critique. Il traite de la caractérisation des membranes à travers diverses méthodes physiques, optiques et électrochimiques.

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur les membranes échangeuses d'ions

I.1. Généralités

La technologie membranaire constitue une méthode de séparation cruciale et efficace, présentant de nombreux avantages par rapport aux procédés traditionnels tels que la distillation ou l'extraction chimique [1]. L'utilisation des membranes permet d'obtenir une grande efficacité de séparation tout en maintenant des coûts d'exploitation et une consommation énergétique relativement faibles. De plus, ces systèmes offrent une conception modulable et peuvent fonctionner à température ambiante, ce qui les rend particulièrement attrayants pour de nombreuses applications [2,3].

Ainsi, la technologie membranaire constitue aujourd'hui un domaine extrêmement vaste, couvrant de nombreux secteurs industriels. Elle est largement utilisée dans :

- le traitement de l'eau, notamment pour le dessalement de l'eau de mer et de l'eau saumâtre.
- la biotechnologie, pour la purification des bioproduits.
- l'industrie agroalimentaire, notamment dans le traitement des produits laitiers et des jus de fruits [4].
- le domaine médical, avec des applications telles que les reins artificiels, les oxygénateurs sanguins ou encore la libération contrôlée de principes actifs [5].
- la production et le stockage d'énergie, à travers des dispositifs comme les piles à combustible et les super-condensateurs [6].

L'exploitation industrielle des matériaux membranaires repose sur divers procédés de séparation, notamment : l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration, la séparation des gaz, l'électrodialyse et la pervaporation [6]. Ces procédés diffèrent selon plusieurs critères, tels que la force motrice (pression, potentiel électrique, gradient de concentration, etc.), le type de membrane utilisé et la taille des espèces à séparer. Bien que les techniques membranaires soient variées, la membrane elle-même constitue l'élément central de l'efficacité du procédé. Ainsi, la conception, la fabrication et l'optimisation de matériaux membranaires présentant des performances accrues ou des fonctionnalités innovantes représentent aujourd'hui des axes de recherche majeurs dans le domaine de la séparation par membranes.

I.2. Définition des membranes

Une membrane se définit comme une barrière physique de faible épaisseur, présentant un caractère semi-perméable, utilisée pour séparer deux milieux distincts. Elle permet le transport sélectif de certaines espèces sous l'influence d'une force motrice, telle qu'un gradient de potentiel chimique, de pression ou un champ électrique [7,8] (figure I.1). La séparation membranaire vise ainsi des objectifs spécifiques tels que la purification, la concentration ou le fractionnement des constituants d'un fluide donné [9,10].

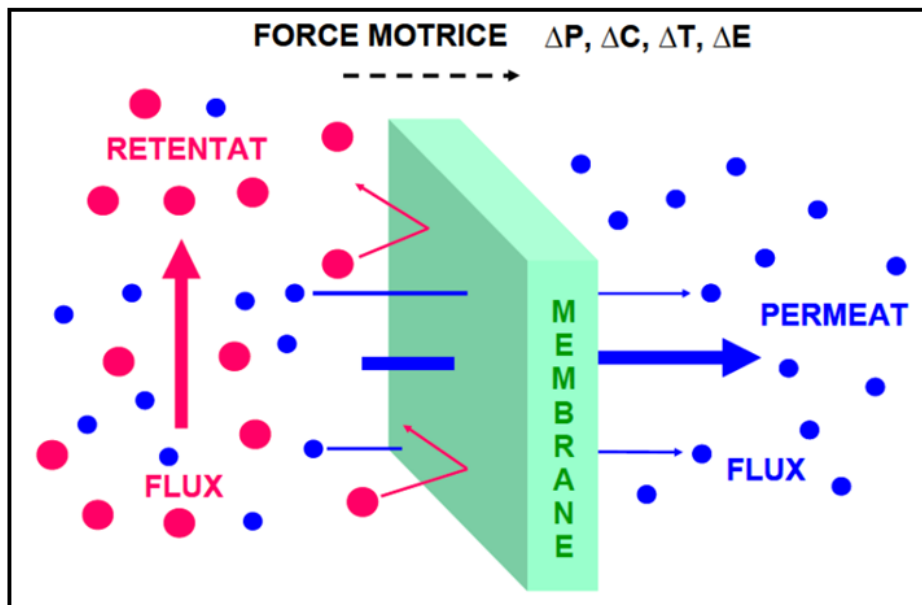


Figure I.1: Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective :

- : Particule qui passe dans la membrane (PERMEAT), ● : Particule retenue par la membrane (RETENTAT) [11].

I.3. Classifications des membranes

Les membranes peuvent être classées en plusieurs types selon leurs propriétés physico-chimiques, leur structure, la nature des matériaux constitutifs, ou encore leur mode de fonctionnement.

Selon la porosité, deux grands types de membranes se distinguent par leur mécanisme de transport à travers la membrane : membranes poreuses et membranes denses [12].

I.3.1. Membranes poreuses

Ce type de membrane possède une structure similaire à celle des filtres conventionnels, où le transport des particules est principalement régi par la taille moléculaire et la distribution des pores. La taille de ces pores varie du nanomètre à quelques dizaines de micromètres (figure I.2). La séparation des espèces chimiques s'effectue par un écoulement convectif induit par la pression à travers les pores. Ce type de membrane est largement utilisé en microfiltration. Afin d'améliorer la sélectivité, les membranes poreuses sont généralement fabriquées de manière à présenter une distribution de diamètres de pores centrée autour d'une valeur unique, conformément aux recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [13].

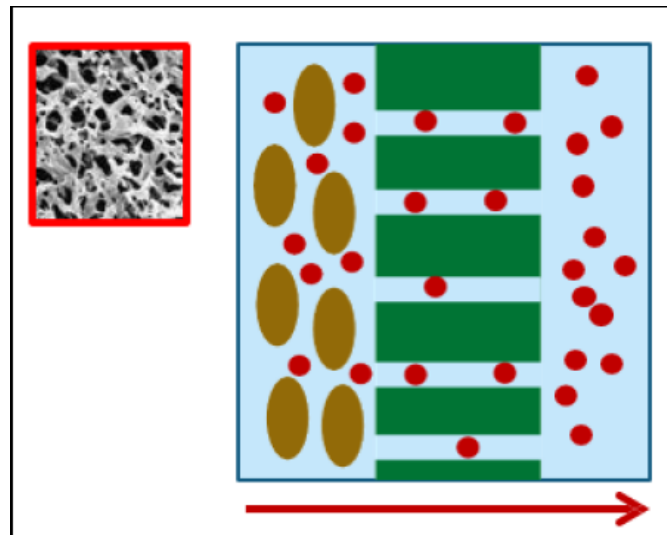


Figure I.2 : Représentation schématique d'une membrane poreuse [14].

I.3.2. Membranes denses

En général, les membranes non poreuses sont constituées d'un film dense (figure I.3), dont la taille effective des pores se situe entre 0.5 et 2 nm [10]. Le transfert des molécules à travers la membrane repose sur un mécanisme de diffusion, sous l'effet d'une force motrice telle qu'un gradient de concentration, de pression ou de potentiel électrique. La séparation des différents composants d'un mélange est assurée par le mécanisme de solution-diffusion. Ce type de membrane est principalement utilisé dans des procédés tels que l'osmose inverse, la séparation des gaz et la pervaporation [6].

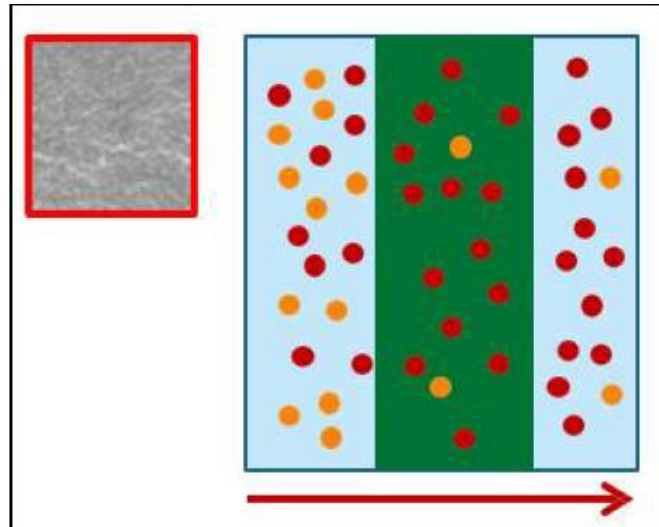


Figure I.3 : Représentation schématique d'une membrane dense [10].

En fonction de la nature des matériaux constitutifs, les membranes peuvent être classées en trois catégories : minérales ou inorganiques, organiques et composites.

I.3.3. Membranes minérales ou inorganiques

Les membranes inorganiques sont généralement constituées de couches poreuses à base de céramiques comme les oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou de titane. Elles se distinguent par leur forte sélectivité, leur perméabilité élevée et leur résistance aux procédures de nettoyage intensives. Ces membranes présentent une excellente stabilité chimique, mécanique et thermique, nettement supérieure à celle des membranes polymériques. Toutefois, elles restent fragiles et leur coût de fabrication est significativement plus élevé que celui des membranes organiques [15].

Pour atteindre une perméabilité sélective élevée, compatible avec les exigences d'un usage industriel, il est essentiel que la couche barrière soit aussi mince que possible. Cette finesse entraîne cependant une certaine fragilité, qui est compensée par l'ajout de structures de renforcement, telles qu'un support poreux de même nature ou de nature différente, ou encore un support tissé, afin d'assurer la stabilité mécanique de l'ensemble.

I.3.4. Membranes organiques

Les membranes organiques sont principalement fabriquées à partir de polymères organiques, qu'ils soient d'origine naturelle (comme la cellulose) ou synthétique. Ces polymères jouent un rôle essentiel dans la conception de membranes performantes, en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques modulables. Parmi les polymères les plus couramment utilisés dans la fabrication de membranes figurent l'acétate de cellulose et les polysulfones. D'autres matériaux, tels que le polyéthersulfone (PES), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polyamide (PA) et le poly (alcool vinylique) (PVA), sont également largement exploités en raison de leurs propriétés physico-chimiques avantageuses. Le choix du polymère dépend des exigences spécifiques de l'application visée, telles que la résistance aux agents chimiques, la température de fonctionnement et les caractéristiques de perméabilité souhaitées [6,10].

Ces matériaux, de plus en plus employés, offrent une excellente résistance à l'oxydation, aux variations de pH ainsi qu'aux températures élevées. Ces propriétés leur confèrent une grande polyvalence, permettant leur utilisation dans de nombreuses applications. Ainsi, environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de polymères organiques [16].

I.3.5. Membranes composites

Les membranes composites sont constituées d'une ou plusieurs couches polymères déposées sur un support poreux, qui peut être de nature inorganique ou polymère (figure I.4). La couche active, généralement composée d'un polymère de haute performance et à coût élevé, assure la sélectivité et le contrôle du flux à travers la membrane. Le support poreux, quant à lui, apporte la résistance mécanique nécessaire pour supporter les pressions opérationnelles, sans participer directement au transport des gaz. L'intérêt majeur de ces structures composites réside dans leur capacité à réduire les coûts, puisque seules de faibles quantités de polymère haut de gamme sont requises pour leur élaboration [16]. Ces membranes combinent différentes couches de matériaux organiques et/ou inorganiques pour optimiser leurs performances mécaniques, chimiques et de séparation.

Les membranes composites se composent généralement de deux types de couches : une couche active assurant la fonction principale de séparation et un support doté de bonnes propriétés mécaniques [17].

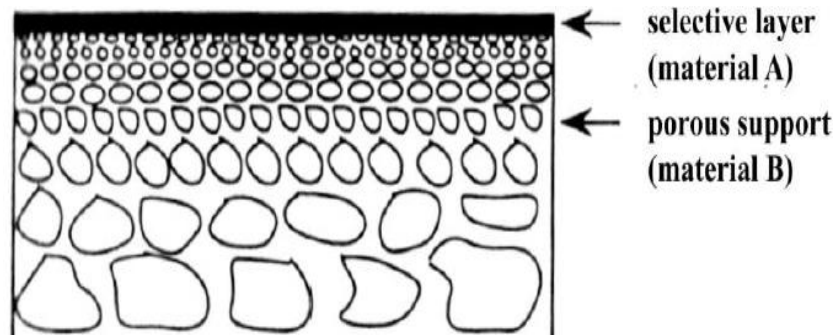


Figure I.4 : Schéma d'une membrane composite [18].

Ainsi, les membranes échangeuses d'ions constituent une sous-catégorie spécifique des membranes polymères ou composites. Elles sont fonctionnalisées avec des groupes ioniques (typiquement des groupes acides ou basiques forts) et permettent le transport sélectif d'ions par un mécanisme d'échange ionique. Ces membranes seront étudiées en détail dans ce chapitre, en raison de leur importance dans de nombreuses applications de séparation et d'électrochimie.

I.4. Membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI), également désignée sous le terme de membrane perméable aux ions ou membrane ionique, ont été introduites par Juda et al en 1950 [19]. Ces membranes sont des polymères, généralement sous la forme d'un film, contenant des groupes chargés positivement ou négativement fixés à la matrice polymère (figure I.5). La forte densité de ces groupes chargés à l'intérieur de la macromolécule crée une charge d'espace, qui est compensée par un nombre équivalent de charges mobiles de signe opposé- les **contre-ions**.

Les MEI à proximités des groupes de charges fixes, créent une atmosphère ionique et assurent l'électroneutralité du polymère. La membrane contient également un petit nombre d'ions mobiles ayant le même signe de charge que les ions fixes, appelés **co-ions** [20,21].

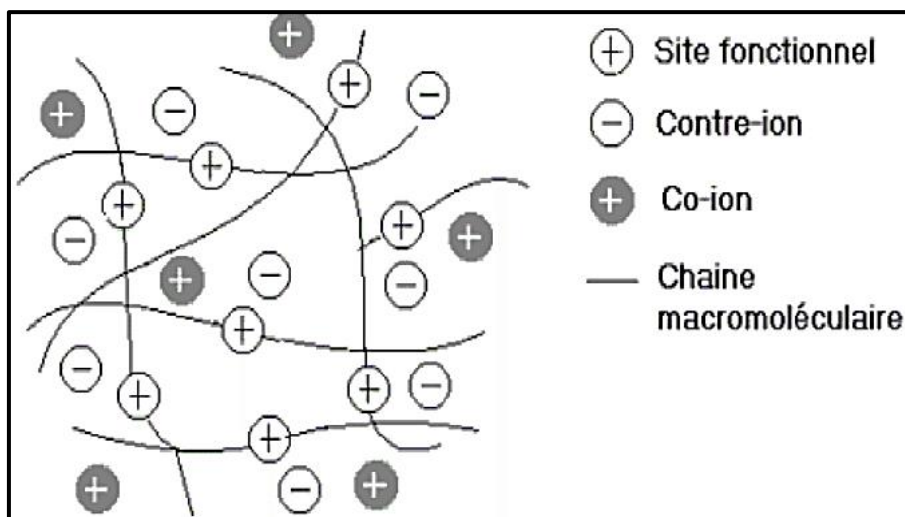


Figure I.5 : Schéma d'une membrane échangeuse d'ions [22].

Les groupements échangeurs les plus couramment utilisés dans les membranes échangeuses d'ions sont portés dans le tableau I.1. Ils confèrent à la membrane un caractère acide ou basique, fort ou faible.

Tableau I.1 : Principaux groupements fonctionnels dans les échangeurs d'ions [23].

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère de la membrane
MEC	Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-\text{PO}_3^{2-}$	Acide fort
	Carboxylique : $-\text{COO}^-$	Acide faible
	Arséniate : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Alkylammonium: $-\text{NR}_3^+, \text{NHR}_2^+,$ $-\text{NH}_2\text{R}^+$	Base forte
	Alkylsulfonium: $-\text{SR}_2^+$	Base forte
	Alkylphosphonium: $-\text{PR}_3^+$	Base faible
	Vinylpyridinium: $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible

En fonction des groupements ioniques fonctionnels greffés sur leur structure, les membranes échangeuses d'ions peuvent être classées en deux grandes catégories : les membranes homopolaires et hétéropolaires [6-9].

I.4.1. Membranes homopolaires (mono-fonctionnelles)

Les membranes homopolaires disposent d'un seul site d'échange d'ions et se divisent en deux types, cationiques et anioniques [24].

a) Membranes échangeuses de cations

Les membranes échangeuses de cations (MEC) sont constituées de groupes fonctionnels chargés négativement, fixés sur une matrice polymère. Leur capacité à échanger les ions mobiles de charge opposée (cations) dépend de la nature chimique de ces groupes. Ainsi, les MEC peuvent présenter un caractère « acide fort » par exemple, les groupes ($-\text{SO}_3^-$), efficaces sur une large gamme de pH ou un caractère « acide faible » comme les groupes : $-\text{CO}_2^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{HPO}_2^-$, dont l'activité d'échange varie en fonction du pH, en lien avec la valeur du pK des sites fixés [25].

b) Membranes échangeuses d'anions

Les membranes échangeuses d'anions (MEA) portent des groupes fonctionnels chargés positivement. Tout comme les membranes échangeuses de cations (MEC), leur capacité à échanger des ions mobiles de charge opposée (anions) dépend de la nature chimique de ces groupes. Ainsi, les MEA peuvent présenter un caractère de base forte ($-\text{NH}_3^+$ par exemple) ou de base faible ($-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$). Dans le cas des bases faibles, l'activité d'échange ionique est également influencée par le pH du milieu, en raison de la valeur du pK_a des groupes fonctionnels [25].

Les ions échangeables, appelés **contre-ions**, portent une charge opposée à celle des groupes fonctionnels fixés sur la membrane et peuvent se déplacer librement d'un site à un autre. Les **co-ions** sont des ions possédant la même charge que les sites fixes présents dans la membrane. En théorie, leur passage à travers la membrane est limité, voire totalement empêché (figure I.6). Les co-ions, tout comme les contre-ions (de charge opposée aux sites fixes), constituent les espèces ioniques présentes dans l'électrolyte [26].

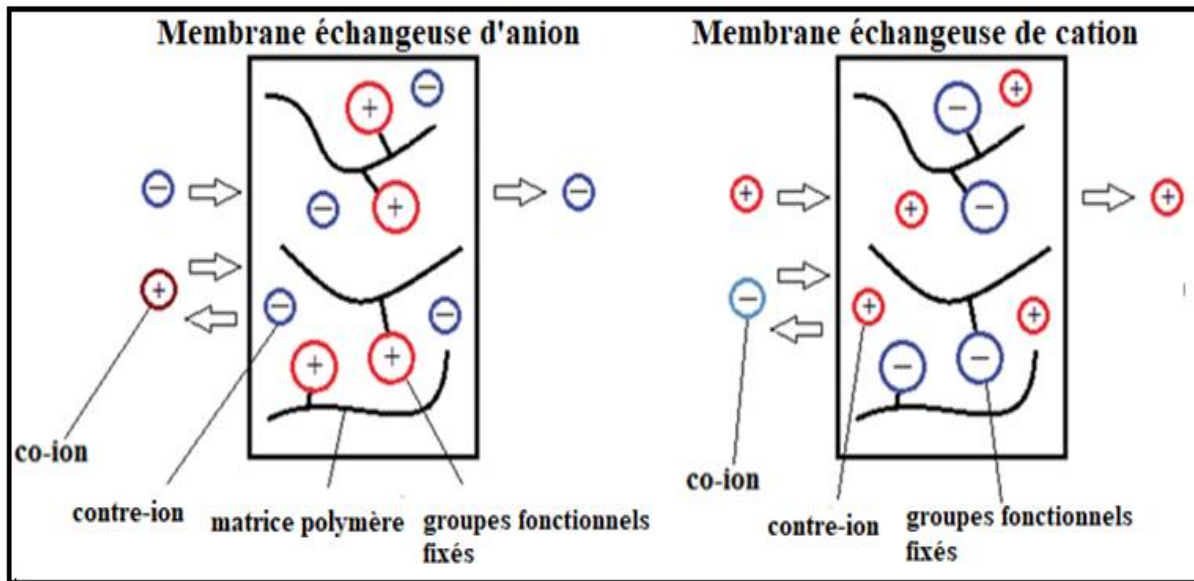


Figure I.6 : Représentation schématique d'une membrane échangeuse de cation et d'anion [27].

I.4.2. Membranes hétéropolaires (bi-fonctionnelles)

Ceux sont les membranes qui portent à la fois des sites échangeurs chargés positivement et négativement [28], ils se répartissent en trois types :

a) Membranes bipolaires

Les membranes bipolaires constituent une catégorie particulière de membranes échangeuses d'ions. Elles se distinguent par la présence de charges fixes de signes opposés, réparties de manière à conférer à une moitié de la membrane un caractère échangeur d'anions, et à l'autre moitié un caractère échangeur de cations (figure I.7). Sous l'effet d'un champ électrique, ces membranes favorisent la dissociation de l'eau ainsi que la séparation des ions salins, permettant ainsi la génération d'acide et de base à partir de solutions salines [29]. Elles sont généralement formées soit par l'assemblage de deux couches distinctes l'une échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions [30,31] soit à partir d'une seule couche dont une ou deux faces sont modifiées de manière spécifique [32].

b) Membranes amphotères

Le matériau membranaire présente une structure dans laquelle des sites porteurs de charges positives et négatives sont disposés de manière très proche et interconnectée, créant une distribution homogène ou localisée de ces charges au sein de la matrice (figure I.7). Ces sites, intimement associés à l'échelle microscopique, favorisent des interactions électrostatiques

complexes, ce qui confère à la membrane des propriétés particulières, telles que la capacité à interagir avec des ions de différentes natures [28].

c) Membranes mosaïques

Les membranes mosaïques sont formées de zones juxtaposées comportant des sites chargés positivement et négativement, agencées côte à côte et orientées perpendiculairement à la surface de la membrane (figure I.7). Cette configuration leur confère une perméabilité particulièrement élevée vis-à-vis des sels, ce qui les rend adaptées à des essais en piézodialyse [28].

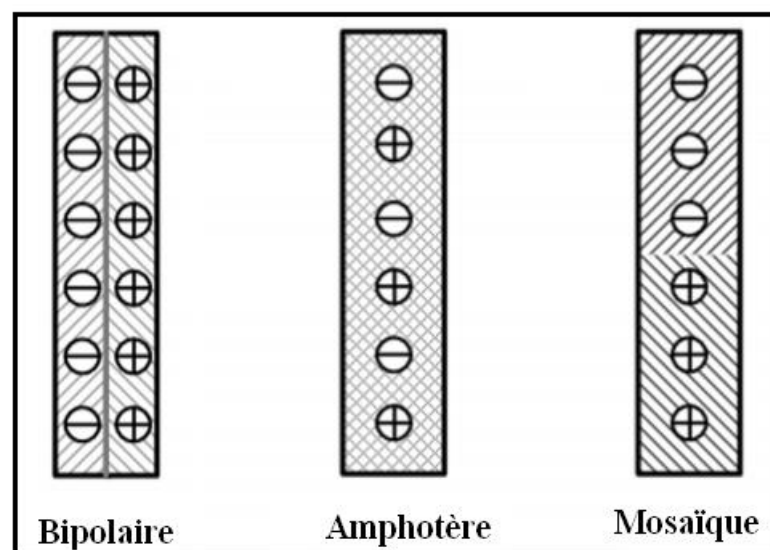


Figure I.7 : Différents types de membranes hétéropolaires [33].

Les cercles représentent les contre-ions dans la matrice de la membrane, tandis que les motifs d'arrière-plan permettent de distinguer les groupes ioniques fixes.

I.5. Synthèse des membranes polymères

La synthèse d'une membrane à base de polymère implique généralement plusieurs étapes clés, selon le type de membrane (dense, poreuse, échangeuse d'ions, etc.) et les propriétés recherchées (perméabilité, sélectivité, stabilité chimique, etc.). Les étapes principales d'une synthèse classique sont [10] :

I.5.1. Choix des matériaux de base

Le choix du polymère principal est crucial, car il détermine en grande partie les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la membrane finale. Parmi les polymères les plus couramment utilisés, on retrouve le PVA, le Nafion, le polychlorure de vinyle (PVC) ou encore le PVDF. Chaque polymère présente des caractéristiques propres : le PVA est hydrophile et facilement réticulable, tandis que le Nafion est un excellent conducteur protonique, souvent utilisé dans les membranes pour piles à combustible [10].

En plus du polymère de base, des additifs sont souvent ajoutés pour modifier ou améliorer certaines propriétés de la membrane. Il peut s'agir d'agents de réticulation (comme le glutaraldéhyde ou l'acide borique) qui renforcent la structure du polymère, de plastifiants qui améliorent la flexibilité, ou encore de charges inorganiques (telles que la silice, le dioxyde de titane ou les nanoparticules d'oxyde métallique) qui permettent d'améliorer la stabilité thermique, la résistance mécanique ou la perméabilité sélective [34].

Le choix du solvant est également essentiel, car il permet de dissoudre le polymère et d'obtenir une solution homogène adaptée au coulage. Selon la nature du polymère, on peut utiliser de l'eau (dans le cas de polymères hydrosolubles comme le PVA), ou des solvants organiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le diméthylformamide (DMF), qui sont particulièrement efficaces pour dissoudre des polymères plus hydrophobes. Le bon couplage entre le polymère, les additifs et le solvant garantit une solution stable, préalable indispensable à l'obtention d'une membrane de qualité [6].

I.5.2. Préparation de la solution polymère

La préparation d'une membrane polymère débute par la dissolution du polymère dans un solvant approprié. Le choix du solvant dépend de la solubilité du polymère choisi ; par exemple, le PVA est généralement dissous dans de l'eau chaude, tandis que d'autres polymères nécessitent des solvants organiques tels que le DMF ou le DMSO. La dissolution est facilitée par une agitation mécanique et un chauffage modéré, ce qui permet d'accélérer la solubilisation et d'assurer une solution homogène.

Une fois le polymère complètement dissous, on peut procéder à l'incorporation d'additifs ou de composants fonctionnels selon les objectifs recherchés. Ces composants peuvent être des agents actifs tels que l'hydroquinone pour modifier l'hydrophobie [35], des groupes fonctionnels comme l'acide sulfonique pour introduire des sites échangeurs d'ions [36], ou encore des nanoparticules inorganiques (ex. TiO_2 , SiO_2 , ZnO) pour améliorer la

stabilité thermique [37] ou conférer des propriétés spécifiques (antibactériennes, catalytiques, etc.) [38].

L'ensemble est ensuite soumis à une homogénéisation rigoureuse, par agitation continue et éventuellement sous chauffage modéré. Cette phase est cruciale pour obtenir une solution stable et uniforme, sans grumeaux ni sédiments, ce qui conditionne directement la qualité du film de membrane obtenu lors du coulage. Une bonne homogénéité permet également de garantir une répartition uniforme des charges ou des groupes fonctionnels dans toute l'épaisseur de la membrane [39,40].

I.5.3. Réticulation ou modification chimique (Si nécessaire)

Dans de nombreux cas, notamment lorsque l'on souhaite améliorer la stabilité mécanique, chimique ou thermique de la membrane, une réticulation ou modification chimique du polymère est nécessaire. Cette étape consiste à introduire un agent de réticulation dans la solution polymère, tel que l'acide borique, le glutaraldéhyde, ou encore des agents organiques ou inorganiques spécifiques selon le système utilisé. Ces agents réagissent avec les fonctions actives présentes sur les chaînes polymériques (par exemple les groupes hydroxyles du PVA) pour créer des liaisons covalentes inter-chaînes, formant ainsi un réseau tridimensionnel plus robuste [41,42].

La réaction chimique de réticulation peut être activée à température ambiante ou modérée, parfois en présence d'un catalyseur, et nécessite un temps de réaction variable selon la nature du polymère et de l'agent utilisé. Ce processus modifie significativement la structure interne du matériau, réduisant sa solubilité dans les solvants et limitant son gonflement excessif dans l'eau, tout en maintenant une certaine flexibilité.

Dans certains cas, cette étape de modification peut également inclure une activation chimique ou une sulfonation du polymère. Par exemple, l'introduction de groupes sulfoniques (-SO₃H) dans la structure du polymère permet d'augmenter la conductivité ionique, ce qui est particulièrement recherché dans les membranes utilisées pour les systèmes électrochimiques comme les piles à combustible ou l'électrodialyse. Ces modifications visent à adapter la membrane à des fonctions spécifiques tout en assurant sa stabilité dans les conditions d'utilisation prévues [39].

I.5.4. Mise en forme de la membrane

La mise en forme de la membrane repose principalement sur la technique du coulage, qui consiste à déposer la solution polymère homogène sur une surface plane et lisse, généralement constituée de verre, de plaque de Téflon ou d'une feuille de polyester. Cette surface doit être parfaitement propre et nivelée afin d'assurer une répartition uniforme de la solution.

L'épaisseur de la membrane est un paramètre crucial, car elle influence directement ses propriétés mécaniques, sa perméabilité et sa résistance au transport ionique ou moléculaire. Pour garantir un contrôle précis de cette épaisseur, on utilise des outils spécifiques tels qu'un couteau de docteur ou une règle de coulée réglable. Ces dispositifs permettent d'étaler la solution sur une couche régulière dont l'épaisseur est définie à l'avance, souvent entre 50 et 300 micromètres selon l'application visée [38,43].

Le processus de coulée doit être réalisé à une vitesse constante et dans des conditions ambiantes stables (température, humidité) pour éviter la formation de bulles, de stries ou d'irrégularités. Une fois coulée, la membrane est généralement laissée au repos pour évacuer les éventuelles bulles d'air avant le séchage ou le traitement thermique.

I.5.5. Séchage ou évaporation

Après la mise en forme de la membrane par coulée, une étape cruciale consiste à éliminer le solvant de la solution polymère afin d'obtenir une membrane solide, stable et fonctionnelle. Ce processus, appelé séchage ou évaporation, est généralement réalisé à température ambiante, dans un environnement propre et contrôlé pour éviter l'introduction de poussières, de bulles d'air ou de tensions mécaniques.

Dans certains cas, notamment pour les membranes épaisses ou sensibles, le séchage se fait en plusieurs étapes. D'abord, la membrane est laissée à l'air libre, dans un local ventilé à température modérée (20-25 °C) pour permettre une évaporation lente et progressive du solvant, ce qui limite les risques de fissuration ou de retrait brusque. Ensuite, un traitement thermique complémentaire peut être appliqué, généralement dans un four entre 40 et 80 °C, afin d'éliminer complètement les traces de solvant résiduel et de renforcer la structure polymérique (surtout en cas de réticulation thermique ou chimique incomplète) [38,44].

Le temps de séchage dépend du type de polymère, du solvant utilisé (ex. eau, DMF, DMSO), de l'épaisseur du film et des conditions ambiantes. Une bonne maîtrise de cette étape

est essentielle pour obtenir une membrane homogène, sans défauts de surface, et ayant des propriétés mécaniques et fonctionnelles optimales [10].

I.5.6. Traitements post-synthèse

Une fois le film polymère complètement formé et séché, il est soigneusement démoulé de son support (verre, Téflon ou autre), puis découpé aux dimensions souhaitées en fonction des applications visées (cellules électrochimiques, systèmes de séparation, etc.). Cette étape de découpage doit être réalisée avec précision pour éviter les bords irréguliers ou les fissures qui pourraient affecter les performances de la membrane.

Ensuite, la membrane est généralement soumise à un conditionnement chimique dans un bain adapté. Selon la nature du polymère et les fonctions à activer, différents milieux peuvent être utilisés, tels que de l'eau distillée, des solutions d'acide chlorhydrique (HCl), de soude (NaOH), de chlorure de sodium (NaCl), ou encore d'autres agents d'activation (ex. acide sulfurique ou solution tampon). Cette étape permet d'activer ou d'échanger certaines fonctions chimiques, comme les groupes -OH, -COOH ou -SO₃H, ou encore de purifier la membrane avant son utilisation [43].

Enfin, la membrane est lavée abondamment à l'eau distillée pour éliminer tout excès de réactifs ou de sous-produits issus du traitement chimique. Ce lavage est indispensable pour garantir la stabilité chimique et l'innocuité de la membrane lors de son utilisation dans des procédés sensibles, notamment en électrodialyse, pervaporation ou pile à combustible [38].

Après sa fabrication, la membrane subit une série de caractérisations physico-chimiques et mécaniques afin d'évaluer ses performances et sa compatibilité avec les applications ciblées.

I.6. Caractérisations des membranes échangeuses d'ions

La performance des membranes échangeuses d'ions est étroitement liée à leurs propriétés physico-chimiques et structurales. Leur caractérisation permet de déterminer des paramètres clés tels que la capacité d'échange ionique, la conductivité ionique, la perméabilité, ainsi que la stabilité chimique et mécanique [45]. Cette section décrit les principales méthodes et critères utilisés pour évaluer ces propriétés.

I.6.1. Capacité d'échange

La capacité d'échange désigne la quantité de groupements fonctionnels présents dans un échangeur d'ions, exprimée par unité de masse de l'échangeur à l'état sec. Théoriquement, elle est proportionnelle au nombre de sites fonctionnels greffés dans la structure de la membrane. Toutefois, cette valeur peut varier en fonction de l'électrolyte utilisé, en raison de contraintes stériques qui influencent l'accessibilité des sites échangeables. Parmi les facteurs déterminants, on peut citer le taux de gonflement et le degré de réticulation du réseau macromoléculaire, ainsi que la taille des contre-ions impliqués dans l'échange ionique [46]. Pour déterminer cette capacité, on applique la relation suivante :

$$C_e = \frac{n_{eq}}{m_{seche}}$$

Où :

n_{eq} : Nombre de moles équivalents ioniques (mol)

$m_{sèche}$: Masse de membrane sèche (g)

C_e : Cette grandeur est exprimée en méq/100g

I.6.2. Taux de gonflement

Les membranes échangeuses d'ions sont des matériaux insolubles, mais leur structure macromoléculaire présente des lacunes et comporte des groupes fonctionnels hydrophiles (sites échangeurs d'ions), ce qui permet la pénétration des ions mobiles et du solvant à l'intérieur de la matrice polymérique. Cette interaction entraîne un phénomène de gonflement, résultant de l'attraction entre les ions fixes portés par la membrane et les ions mobiles en solution. En milieu aqueux, plusieurs facteurs influencent l'ampleur du gonflement, notamment : un faible degré de réticulation du polymère, un fort caractère hydrophile des groupes échangeurs, une capacité d'échange ionique élevée, une solvation importante des ions, une valence faible des contre-ions, et une basse concentration de la solution environnante.

Le gonflement peut être quantifié par la teneur en eau de la membrane, exprimée soit en nombre de molécules d'eau par site ionique, soit en masse d'eau absorbée par gramme de membrane sèche [47]. Il est déterminé expérimentalement par la relation suivante :

$$Tg = \frac{m_{humide} - m_{sèche}}{m_{sèche}} \times 100$$

Où :

m_{humide} : Masse de la membrane humide (g)

$m_{sèche}$: Masse de la membrane sèche (g)

I.6.3. Résistance électrique

La résistance électrique est un paramètre fondamental qui quantifie la cinétique du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'ions. Elle est étroitement liée à la quantité d'énergie électrique nécessaire pour assurer le fonctionnement d'un procédé électromembranaire. Cette résistance dépend non seulement de la nature des ions porteurs du courant, mais également de divers facteurs tels que : la structure du matériau polymère constituant la membrane, sa teneur en eau (niveau d'hydratation), et son degré de réticulation.

En pratique, la résistance électrique est le plus souvent déterminée par mesure conductimétrie. Il est cependant essentiel de réaliser cette mesure dans des conditions strictement contrôlées et identiques (température, type d'électrolyte, concentration, etc.) afin de permettre une comparaison fiable entre différentes membranes [48].

Dans une MEI, la conductivité ionique résulte du transport des espèces ioniques mobiles. À faibles concentrations, le transport est principalement assuré par les contre-ions. Cependant, à des concentrations plus élevées, la diffusion des co-ions devient significative et vient s'ajouter à celle des contre-ions. La conductivité d'une MEI dépend principalement de trois paramètres essentiels [49] :

✓ La structure de la membrane, caractérisée par le taux de réticulation du réseau polymère et le taux de greffage des sites ioniques, influence fortement sa conductivité ionique, sa stabilité mécanique ainsi que sa capacité de gonflement.

✓ La concentration de la solution d'équilibrage influe directement sur les propriétés de la membrane, notamment sur son degré de gonflement et sa conductivité ionique.

✓ La température constitue un facteur clé influençant les performances des membranes échangeuses d'ions. En effet, l'élévation de la température augmente la mobilité des contre-ions, ce qui se traduit par une amélioration de la conductivité ionique de la membrane [50].

La conductivité est définie et calculer par ce loi :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{e}{S}$$

Où :

e: Épaisseur de la membrane (cm)

S: Surface (cm²)

R: Résistance électrique (Ω)

σ: A donc pour unité (Ω⁻¹ cm⁻¹)

I.6.4. Permsélectivité

La perm-sélectivité désigne la capacité d'une MEI à laisser passer préférentiellement les ions de charge opposée à celle de ses groupes fixes (contre-ions), tout en bloquant les co-ions. Par exemple, une membrane cationique favorise le passage des cations et rejette les anions. Cette propriété repose sur l'effet Donnan et essentielle dans les procédés électromembranaires tels que l'électrodialyse ou les piles à combustible. Elle est quantifiée par un facteur de permsélectivité (α), défini comme le rapport entre le potentiel mesuré et le potentiel théorique selon l'équation de Nernst. Un facteur proche de 1 indique une sélectivité parfaite [45,51].

La permsélectivité dépend de la nature chimique de la membrane, de la densité des groupes ioniques, de l'hydratation, de l'épaisseur de la membrane, et des conditions opératoires (pH, température, concentration). L'optimisation de cette propriété permet d'augmenter l'efficacité des séparations ioniques. On utilise alors l'équation de Nernst et on calcule un facteur de permsélectivité (α) [10] :

$$\alpha = \frac{\Delta E_{\text{mesuré}}}{\Delta E_{\text{théorique}}} \times 100$$

La différence de potentiel théorique $\Delta E_{\text{théorique}}$ à travers la membrane due à un gradient de concentration est donnée par l'équation de Nernst :

$$\Delta E_{\text{Théorique}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

$\Delta E_{\text{Mesuré}}$: est la différence de potentiel mesurée.

Où :

R: 8.314 J mol⁻¹K⁻¹ (constante des gaz parfaits).

T: Température absolue (Kelvin).

Z: Valence de l'ion.

F: 96485 C mol⁻¹ (constante de Faraday).

C₁, C₂ : Concentrations des ions des deux côtés de la membrane (molL⁻¹).

I.6.5. Sélectivité

La sélectivité d'une membrane désigne sa capacité à faire passer certaines espèces chimiques tout en en retenant d'autres. Cette propriété est fondamentale dans les procédés de séparation membranaire (osmose inverse, nano filtration, électrodialyse, etc.). Elle dépend de plusieurs facteurs, tels que : la taille des pores, la charge électrique de la membrane, les interactions chimiques et la mobilité des espèces.

La sélectivité est influencée par la nature chimique de la membrane, son hydratation, son épaisseur, ainsi que les conditions opératoires (pH, température, pression, champ électrique). L'optimisation de cette propriété permet d'améliorer l'efficacité et la précision des procédés membranaires [52,53].

I.7. Propriétés des membranes échangeuses d'ions

Les propriétés des membranes échangeuses d'ions dépendent de plusieurs facteurs, parmi lesquels la densité du réseau polymère, le caractère hydrophile ou hydrophobe de la matrice, la nature et la concentration des charges fixes présentes dans le polymère, ainsi que la morphologie globale de la membrane [54]. Pour évaluer et qualifier ces membranes, plusieurs caractéristiques fondamentales sont prises en considération. Les principales propriétés recherchées dans les MEI sont les suivantes :

I.7.1. Une bonne perméabilité sélective

La membrane doit être perméable aux seuls contre-ions dans le domaine le plus large des concentrations en électrolyte de la solution externe. Ce domaine est appelé « domaine d'exclusion de Donnan ». En général, une membrane courante ayant une capacité d'échange ionique d'environ 100 (még/100g) reste idéalement perméable tant que la concentration des solutions externes ne dépasse pas 0.1 mol/L [54].

I.7.2. Une faible résistance électrique

Dans les cellules électrochimiques ou les modules de techniques séparatives, la résistance électrique totale est presque essentiellement due aux membranes. Ainsi, pour diminuer au maximum la dépense énergétique, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible. Cette résistance électrique dépend des caractéristiques de la membrane (capacité d'échange, taux de réticulation et structure (homogène ou hétérogène)) mais aussi de la concentration de et de la nature (valence et taille) des ions des solutions électrolytiques en contact avec la membrane [55].

I.7.3. Une bonne résistance mécanique

L'introduction des membranes dans des modules de géométrie filtre-presse, nécessite une bonne tenue mécanique de celles-ci afin qu'elles puissent résister aux différences de pression sans se fissurer. D'autre part, une bonne stabilité dimensionnelle est requise lorsque les solutions externes voient leurs concentrations en électrolyte varier. Le problème se pose aussi lors du montage et du démontage des cellules. Pour améliorer la stabilité mécanique des membranes, celles-ci sont renforcées par des trames, généralement en nylon ou en PVC, ce qui permet d'augmenter leur résistance à l'éclatement [49].

I.7.4. Une bonne stabilité chimique

Suivant les applications, la membrane peut se trouver au contact de milieux agressifs tels que des acides, des bases ou des solutions oxydantes. Dans la mesure du possible, les fabricants ont mis sur le marché des membranes dont la composition du matériau leur a conféré une meilleure stabilité lors de leur utilisation dans des conditions opératoires limites (stable pour un grand domaine de pH). Par exemples les membranes type polyamide et les membranes type poly sulfone et perfluorées sont connues par leur grande stabilité thermique et chimique [6].

I.7.5. Un faible coût

La majeure partie des investissements de maintenance des procédés membranaires est consacrée au remplacement des membranes qui est souvent onéreux à cause du coût d'achat des membranes auquel vient s'ajouter la perte de productivité suite à l'arrêt de l'installation. Pour ce fait, les industriels s'efforcent non seulement à réduire les coûts de fabrication mais aussi à améliorer la tenue, la durée de vie, les résistances mécanique et chimique de ces

membranes. Toutefois, le choix réduit des polymères constituant les membranes limite souvent ces progrès [56].

I.8. Applications des membranes échangeuses d'ions

Les MEI, et plus précisément les MEC, jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications électrochimiques. Elles sont notamment utilisées comme séparateurs dans les cellules d'électrolyse à deux compartiments. Leur fonction principale est soit de séparer les solutions des compartiments anodique et cathodique, évitant ainsi les interférences entre les réactions se produisant aux deux électrodes, soit de permettre le transfert sélectif des cations vers le compartiment cathodique.

Une autre technologie électrochimique utilisant les MEC, et faisant actuellement l'objet de nombreuses recherches et développements, est la pile à combustible. Cette technologie émergente permet de convertir l'énergie de combustibles peu polluants, en produisant uniquement de l'eau et du dioxyde de carbone comme sous-produits. Les piles à combustible présentent un large éventail d'applications potentielles, notamment dans les navettes spatiales, les véhicules électriques, ainsi que les appareils électroniques. Les appareils mobiles tels que les ordinateurs et les téléphones.

Parmi les différents types de piles à combustible, deux nécessitent l'utilisation d'une MEC : la pile à combustible au méthanol direct (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*) et la pile à électrolyte polymère, aussi appelée pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Ces deux systèmes reposent sur un principe de fonctionnement similaire, à la différence près du type de combustible utilisé. La PEMFC fonctionne avec de l'hydrogène pur (H_2), tandis que la DMFC utilise du méthanol (CH_3OH), un carburant plus dense, et plus aisé à stocker et à transporter.

Un troisième exemple de technologie électrochimique utilisant les MEC est l'électrodialyse. Ce procédé repose sur un système constitué d'une paire d'électrodes encadrant plusieurs paires de membranes échangeuses d'anions (MEA) et de cations (MEC), disposées en alternance. Cette configuration permet la migration sélective des ions sous l'effet d'un champ électrique, conduisant à leur concentration ou à leur élimination dans des compartiments spécifiques. Ainsi, l'électrodialyse peut être utilisée pour augmenter ou diminuer la concentration d'un électrolyte donné. Contrairement à l'électrolyse, les réactions

électrochimiques se produisant aux électrodes n'interviennent pas directement dans le mécanisme de séparation.

Les principales applications industrielles de l'électrodialyse comprennent le dessalement de l'eau pour la rendre potable, l'extraction du sel de l'eau de mer (pratique courante au Japon), ainsi que la déminéralisation dans les secteurs agroalimentaire et pharmaceutique [57].

I.9. Membranes polymère à base de PVA

Le poly (alcool vinylique) (PVA) est un polymère synthétique linéaire, non toxique, biodégradable et de faible coût. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour la synthèse de membranes et justifient son utilisation comme polymère de base dans le cadre de notre étude.

Le PVA est un polymère vinylique, semi-cristallin à l'état solide. Synthétisé pour la première fois en 1924 par Herrmann et Haehnel [58], il est l'un des polymères les plus couramment utilisés, avec une production annuelle avoisinant les 650 000 tonnes. Ce polymère se distingue par sa bonne résistance chimique et mécanique, son absence d'odeur ainsi que sa solubilité dans l'eau. Ses domaines d'application varient en fonction de son degré d'hydrolyse [59]. Il s'agit d'un polymère hydroxylé, formé d'une chaîne principale de carbone attachée au groupement hydroxyle, de structure $((\text{CH}_2\text{-CH-OH})_n)$ (figure I.8) [60,61]. La présence de groupements hydroxyles dans sa structure lui confère un caractère hydrophile et lui assure une bonne solubilité dans l'eau, d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes et une mise en forme facile. Ainsi, Il a un point de fusion de 230°C et une température de transition vitreuse de 85°C pour les nuances entièrement hydrolysées [62,63].

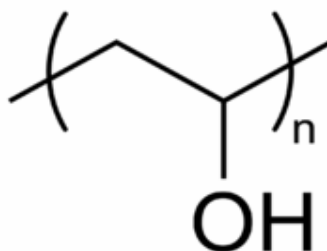


Figure I.8 : Structure chimique de PVA [64].

Ainsi, Le PVA est l'un des polymères qui possède des propriétés importantes telles qu'une bonne capacité de formation de films, une excellente stabilité thermique et mécanique et une capacité de réticulation chimique favorable et un coût de production relativement faible [65,66]. Cependant, en termes de propriétés électriques, la conductivité ionique d'une membrane de PVA pur, c'est-à-dire sans modification chimique ni ajout de charges ioniques, est généralement faible. En effet, le PVA est un polymère neutre, pauvre de groupes ionisables, ce qui limite sa capacité à conduire les ions. Selon la littérature, les valeurs typiques de la conductivité ionique, mesurées dans une solution de NaCl diluée (par exemple, 0.5 M), à température ambiante, se situent généralement entre 10^{-8} et 10^{-5} S cm⁻¹ [45]. Ces valeurs peuvent cependant varier en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que la concentration en sel, l'épaisseur de la membrane, ou encore la température du milieu. Afin d'améliorer cette propriété, diverses stratégies de modification sont couramment adoptées. Parmi celles-ci, on peut citer la sulfonation du PVA (-SO₃H) [67], l'ajout de composés électroactifs tels que l'hydroquinone [68], ou encore le dopage avec des acides minéraux (l'acide phosphorique H₃PO₄, l'acide sulfurique H₂SO₄,...) [69]. Ces modifications ont pour objectif d'introduire des groupes ionisables ou de favoriser la mobilité des ions au sein de la matrice polymère, améliorant ainsi le transport ionique à travers la membrane.

D'autre part, le PVA est naturellement hydrophile en raison de la présence de nombreux groupes hydroxyles (-OH) le long de ses chaînes polymères. Cette propriété le rend susceptible de gonfler, voire de se dissoudre en présence d'eau liquide, ce qui constitue l'un de ses principaux inconvénients [70]. Cette caractéristique peut constituer un inconvénient majeur dans certaines applications, notamment dans les systèmes à double électrolyte, où la membrane doit simultanément empêcher le mélange des solutions acide et alcaline, tout en assurant un transfert sélectif et efficace des ions, en particulier des ions H⁺, entre les électrodes.

Pour réduire l'hydrophilie des membranes à base de PVA, plusieurs stratégies peuvent être envisagées. L'une d'elles consiste à greffer des groupes hydrophobes, tels que des segments fluorés issus de polymères comme le PVDF, sur les chaînes du PVA [71]. Ce type de modification permet de limiter l'absorption d'eau tout en préservant, voire en renforçant, les propriétés mécaniques et conductrices de la membrane. Une autre approche repose sur l'incorporation d'additifs organiques capables de moduler l'affinité du polymère pour l'eau. Parmi ces additifs, l'hydroquinone se distingue par ses propriétés électroactives et sa capacité à interagir avec la matrice polymère, contribuant ainsi à une meilleure stabilité structurale [68,72]. En effet, l'hydroquinone, de formule chimique (C₆H₄(OH)₂) (figure I.9), possède deux

groupes hydroxyles en position para, susceptibles de réagir avec les groupes hydroxyles du PVA. Cette interaction permet de réduire l'hydrophilie de la membrane en diminuant la disponibilité des groupes -OH libres du PVA, responsables de sa forte affinité pour l'eau.

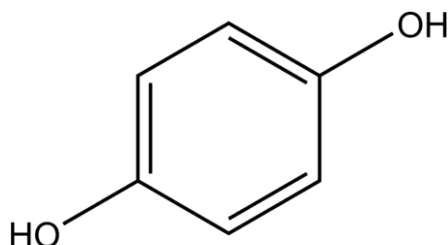


Figure I.9 : Structure chimique de l'hydroquinone [73].

En parallèle, le dopage du PVA avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) permet d'améliorer la conductivité ionique de la membrane, sans altérer sa stabilité mécanique. Ce composé acide agit à la fois comme donneur de protons et comme agent de réticulation modéré, contribuant ainsi à une meilleure mobilité ionique au sein de la matrice polymère. En effet, les membranes PVA- H_3PO_4 présentent une bonne conductivité ionique ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) dans une solution de NaCl [74]. Cependant, leur forte affinité pour l'eau induit un gonflement progressif en milieu aqueux, favorisant ainsi la diffusion non sélective des espèces ioniques, notamment entre des milieux de pH différents. Ce comportement peut compromettre l'efficacité du transport sélectif des protons (H^+) entre deux compartiments à pH distincts [75]. La combinaison de l'acide phosphorique et de l'hydroquinone pourrait offrir une voie prometteuse pour l'élaboration de membranes à base de PVA, présentant un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité mécanique et contrôle de l'hydrophilie, répondant ainsi aux exigences des systèmes électrochimiques avancés. Dans ce contexte, trois types de membranes cationiques PVA- H_3PO_4 , PVA-hydroquinone et PVA-hydroquinone- H_3PO_4 seront étudiés dans ce travail, afin d'évaluer leurs performances et leur efficacité dans des applications électrochimiques.

Chapitre II

Protocole expérimental

II. Protocole expérimental

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales ainsi que le matériel utilisé au cours de cette étude. Il est articulé en deux parties principales : la première concerne les procédés de préparation des membranes à base de PVA, tandis que la seconde est consacrée aux méthodes de caractérisation physico-chimique de ces membranes.

Avant leur utilisation en tant que membranes électrolytiques solides, les différentes membranes à base de PVA élaborées ont été soumises à plusieurs techniques d'analyse. La caractérisation structurale a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que les propriétés électrochimiques ont été évaluées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de la chronopotentiométrie.

II.1. Produits chimiques utilisés

Deux types de membranes ont été élaborés au laboratoire à partir de poly (alcool vinylique) (PVA) de type Prolabo, avec un poids moléculaire moyen de 72.000. Le PVA a été utilisé tel quel, sans purification ni modification préalable. Les additifs incorporés au PVA pour la préparation des membranes sont : l'acide ortho phosphorique ($(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$), fourni par Sigma-Aldrich, d'une pureté de 85% et d'une densité de 1.71, ainsi que l'hydroquinone ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) de type Fluka, dont le poids moléculaire est de 110 et d'une pureté de 98%.

Pour les caractérisations électriques et électrochimiques, nous avons utilisé les solutions suivantes :

- Chlorure de sodium (NaCl) de type Sigma-Aldrich, à différentes concentrations : 0.1M, 0.5M, 1M et 5%.
- Acide chlorhydrique (HCl) de type Sigma-Aldrich, de pureté égale à 37% et de densité 1.2, utilisé à des concentrations de 0.1M, 2M et 5%.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de type Pro labo, à des concentrations de 2M et 0.05%.

II.2. Préparation des membranes à base de PVA

II.2.1. Membrane PVA-H₃PO₄

Les membranes à base de PVA ont été préparé selon la même procédure décrite dans [74]. Une masse appropriée de PVA a été introduite dans un bécher contenant 80 mL d'eau, puis soumise à une agitation vigoureuse à l'aide d'un agitateur magnétique, à une température de 85°C jusqu'à la dissolution complète du polymère et la formation d'une solution homogène. A cette solution, une quantité déterminée de l'acide phosphorique a ensuite été ajoutés sous agitation continue. La teneur en H₃PO₄ dans le mélange varie de 0 à 20% en poids, avec un incrément de 10%.

La solution obtenue a été maintenue à 50°C sous agitation pendant 24 heures, puis chauffée à 85°C jusqu'à réduction du volume à 20 mL. Le gel ainsi formé a été versé dans une boîte de Pétri après élimination des bulles d'air, puis laissé sécher à l'air libre pendant environ 5 jours, formant un film souple et détachable d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Ce film est stocké, pour une utilisation ultérieure, dans un flacon hermétique pour éviter son déshydratation. Juste avant son utilisation, un disque de ce film, d'un diamètre de 3 cm, est coupé pour servir comme séparateur des deux compartiments électrolytique des cellules à double électrolytes.

II.2.2. Membrane PVA-Hydroquinone

Une masse appropriée de PVA a été dissoute dans 40 mL d'eau distillée à 85°C sous agitation magnétique, jusqu'à obtention d'une solution homogène et visqueuse. Parallèlement, une quantité définie d'hydroquinone a été dissoute dans 50 mL d'eau distillée dans les mêmes conditions d'agitation et de température. Le pourcentage de l'hydroquinone dans le mélange varie de 0 à 20% en poids, avec un incrément de 10%.

Après quatre heures, les deux solutions ont été mélangées, puis maintenues à 85°C sous agitation pendant 24 heures. Un thermocouple a été utilisé pour assurer la stabilité de la température. Ensuite, le volume du mélange a été réduit à 20 mL et le gel obtenu a été versé dans une boîte de Pétri, après avoir éliminé les bulles d'air, puis séché à l'air libre pendant environ 5 jours, formant un film souple et détachable de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur.

II.2.3. Membrane ternaire: PVA-hydroquinone- H_3PO_4

En suivant la même procédure décrite précédemment pour la préparation des membranes PVA- H_3PO_4 et PVA-hydroquinone, des membranes ternaires à base de PVA, hydroquinone et H_3PO_4 ont été préparées, puis stockées dans des conditions appropriées.

Les membranes protoniques obtenues seront désignées, dans la suite de ce travail, par les abréviations suivantes : **PVA-H** (membranes PVA- H_3PO_4), **PVA-Q** (membranes PVA-hydroquinone) et **PVA-Q-H** (membranes PVA- hydroquinone- H_3PO_4).

Avant toute mesure de conductivité ionique ou utilisation comme membranes électrolytiques, les membranes préparées (PVA-H, PVA-Q et PVA-Q-H) ont été lavées à l'eau distillée pendant 24 heures. Cette étape vise à éliminer les excès d'additifs libres (acide phosphorique, hydroquinone) non fixés à la matrice polymérique.

II.3. Matérielles utilisés

II.3.1. Electrodes

L'électrode de travail utilisée est un disque de carbone de 5 mm de diamètre, enrobé d'une résine inerte. Par ailleurs, une électrode de nickel a également été employée comme électrode de travail, en raison de sa bonne conductivité et de sa stabilité dans les milieux acide (HCl) et basique (NaOH). Cette électrode a permis d'évaluer le comportement électrochimique de la membrane PVA- H_3PO_4 lors de l'électrolyse [76].

Une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl, KCl 3 M) a été utilisée en raison de sa stabilité et de sa compatibilité avec le milieu électrolytique employé. Elle présente une tension constante et reproductible de 0.222 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

L'électrode auxiliaire, également appelée contre-électrode, joue un rôle essentiel en assurant le passage du courant au sein de la cellule électrochimique. Elle peut être constituée, par exemple, d'un disque de carbone de 5 mm de diamètre. Dans ce travail, le platine a été utilisé comme contre-électrode en raison de sa grande stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée et de son inertie aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, garantissant ainsi un transfert de courant efficace sans interférer avec la réaction étudiée à l'électrode de travail [77].

II.3.2. Cellule

La cellule utilisée dans cette étude est un modèle en plexiglas de type **MFC Microbial Fuel Cell Box Electrolyzer Zinc-Air**. Elle se compose de deux compartiments identiques (figure II.1), disposés côte à côte et assemblés à l'aide de quatre vis en acier inoxydable 304 (X5CrNi18-9). L'étanchéité entre les deux éléments est assurée par l'insertion d'un joint en silicone. Chaque compartiment présente un volume utile de 7 mL, avec des dimensions internes de $50 \times 50 \times 22 \text{ mm}^3$.

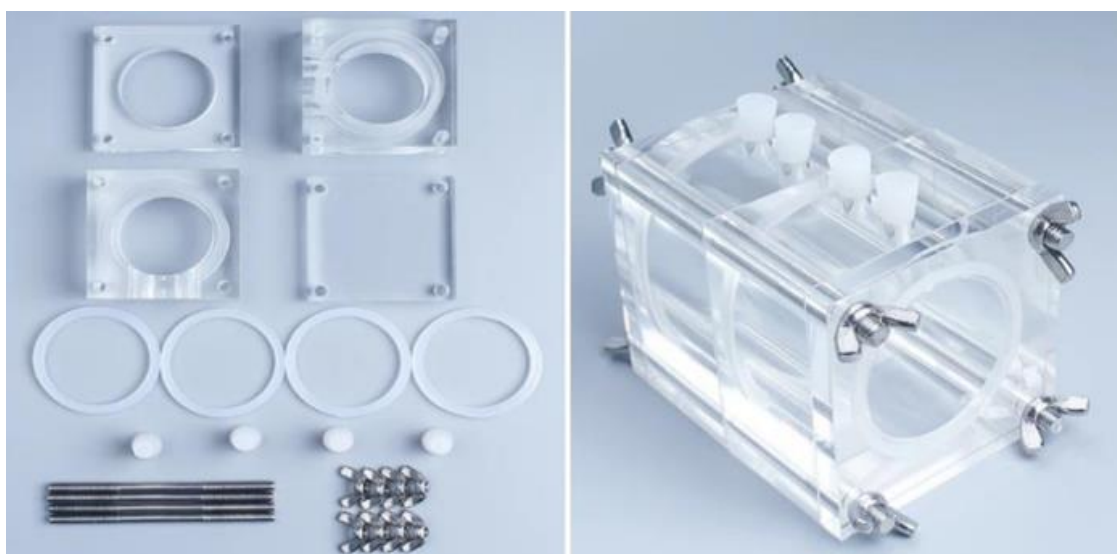


Figure II.1 : Les composants de la cellule (à gauche) accompagnés des accessoires nécessaires à leur assemblage, ainsi qu'une photo de la cellule une fois assemblée (à droite).

II.3.3. Appareillage

Le dispositif utilisé pour les études électriques et électrochimiques se compose principalement d'un potentiostat Solartron 1287 associé à une impédance mètre modèle 1260 (figure II.2). L'interface 1287A intègre deux voltmètres numériques haute résolution, permettant des mesures simultanées de tension et de courant. Elle offre une excellente précision, avec une résolution pouvant atteindre $1 \mu\text{V}$ pour les électrodes de référence et 1 pA pour l'électrode de travail, ce qui en fait un instrument parfaitement adapté à l'analyse de signaux de très faible intensité.

L'impédance mètre Solartron 1260 utilise un algorithme de corrélation mono sinusoïdale, garantissant une excellente réduction du bruit et un rejet efficace des harmoniques. La technique d'Analyse de Réponse en Fréquence (FRA) s'avère particulièrement performante dans les études électrochimiques, où les signaux, souvent de l'ordre du millivolt, sont général

généralement masqués par le bruit de fond. L'association du potentiostat 1287A avec l'impédance mètre 1260A permet ainsi la caractérisation précise de cellules sur une très large gamme d'impédances.

Les logiciels CorrWare et ZPlot sont spécifiquement conçus pour réaliser une vaste gamme d'essais électrochimiques, indispensables à toute étude électrique ou électrochimique. Les données acquises peuvent ensuite être traitées et exploitées à l'aide des logiciels CorrView et ZView, qui permettent une analyse approfondie des résultats, tout en offrant la possibilité de visualiser et de contrôler les courbes en temps réel.



Figure II.2 : Dispositif constitué d'un potentiostat modèle Solartron 1287 associé à une impédance mètre de type Solartron 1260.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique permettant d'identifier la nature des liaisons chimiques au sein d'une molécule, ou de quantifier les composants d'un produit. Elle repose sur l'étude des spectres d'absorption générés par l'interaction des rayonnements infrarouges avec les molécules de l'échantillon analysé [78].

a) Principe

Sous l'action d'un rayonnement lumineux dont l'énergie dépend de la fréquence, une molécule peut passer d'un état énergétique E_1 à un état excité E_2 . Les radiations infrarouges, dont les fréquences (ou nombres d'ondes) se situent entre 4000 et 400 cm^{-1} , peuvent être absorbées par les molécules et provoquer des modifications de leur énergie de vibration. Toutefois, toutes les vibrations moléculaires ne conduisent pas nécessairement à une absorption : cela dépend notamment de la géométrie et de la symétrie de la molécule. Pour une structure donnée, la théorie des groupes permet de prédire les modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption dépend principalement de la différence d'électronégativité entre les atomes impliqués et de leur masse. Ainsi, chaque matériau, en fonction de sa composition chimique et de sa structure, présente un spectre d'absorption infrarouge caractéristique, permettant son identification [79].

b) Appareillage

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), qui émet un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde absorbées ainsi que l'intensité de cette absorption. La figure II.3 présente le schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

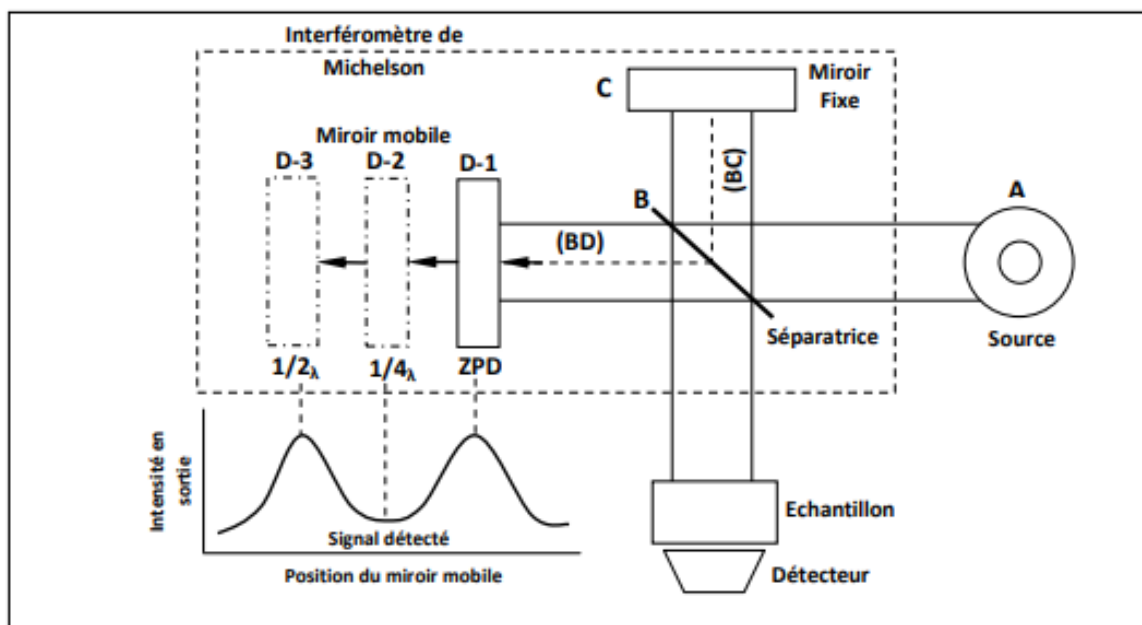


Figure II.3 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge émis par la source (A) est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du rayonnement à une fréquence différente. À l'intérieur de l'interféromètre, le faisceau rencontre une lame séparatrice : une partie du rayonnement est réfléchi vers un miroir fixe, tandis que l'autre partie traverse la séparatrice et est dirigée vers un miroir mobile. Lors du retour, les deux faisceaux se recombinaient. Selon la position du miroir mobile, des interférences constructives ou destructives se produisent. Le faisceau ainsi modulé est ensuite dirigé vers l'échantillon, où certaines longueurs d'onde sont absorbées en fonction des vibrations moléculaires caractéristiques. Enfin, le faisceau résiduel atteint le détecteur, qui convertit le signal optique en signal électrique.

II.4.2. Spectroscopie d'impédance

La conductivité protonique des complexes électrolytiques préparés dans ce travail a été mesurée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique permet de dissocier et d'identifier les différentes contributions de l'électrolyte et des électrodes dans la réponse du système.

En mode potentiostatique, la méthode consiste à appliquer une tension sinusoïdale de faible amplitude, $E(Z)$ au système et à mesurer le courant résultant. La tension appliquée doit être suffisamment faible (généralement entre 10 et 50 mV) pour maintenir le système dans sa zone de linéarité, voir figure II.4. Ainsi, la réponse à cette perturbation est un courant $I(Z)$ sinusoïdal, qui peut présenter un déphasage par rapport à la tension d'entrée [7,80].

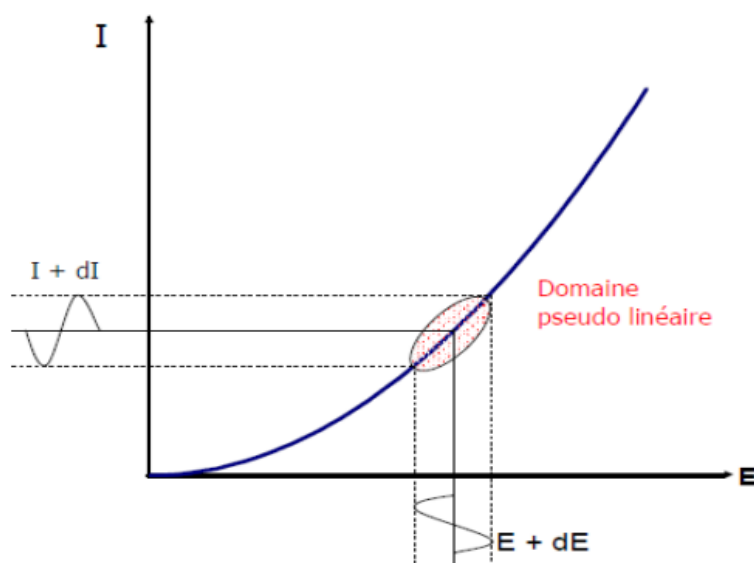


Figure II.4 : Plage de pseudo-linéarité du système [81].

L'impédance se représente par le nombre complexe suivant :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$$

Où $|Z|$ est le module, φ le déphasage et $j^2 = -1$

Plusieurs types de représentations peuvent être utilisés pour l'analyse des données d'impédance électrochimique, les plus courantes étant le diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire de $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle et le diagramme de Bode représentant $\log |Z|$ et l'argument de Z en fonction de la fréquence angulaire ω . Dans ce travail, c'est le diagramme de Nyquist qui a été utilisé (figure II.5).

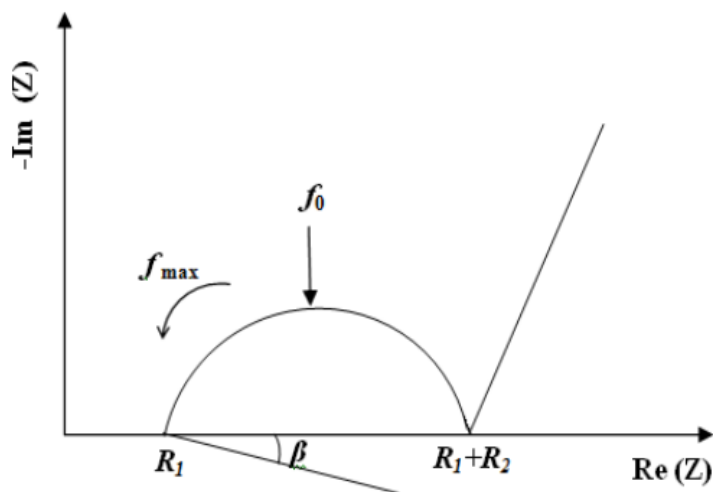


Figure II.5 : Diagramme d'impédance caractéristique dans le plan de Nyquist [7,80].

Interprétation des diagrammes d'impédance

a) Principe

Les diagrammes d'impédance tracés dans le plan de Nyquist présentent généralement un arc de cercle, caractéristique des processus électrochimiques dominés par une résistance et une capacité en parallèle. Expérimentalement, cet arc peut apparaître décentré par rapport à l'axe des réels, ce qui reflète une distribution non idéale des constantes de temps dans le système étudié (figure II.6). La répartition fréquentielle associée à cet arc de cercle peut être décrite par l'équation suivante :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)\right]^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}}$$

Dans cette équation, R_1 représente le point d'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels à haute fréquence, tandis que R_2 correspond à la différence entre le point d'intersection à basse fréquence et R_1 . La variable f désigne la fréquence du signal alternatif appliqué, f_0 est la fréquence de relaxation caractéristique du système, et β est un paramètre angulaire décrivant le décentrage du demi-cercle par rapport à l'axe réel, indiquant une distribution non uniforme des constantes de temps.

Le paramètre caractéristique de l'arc de cercle observé qui revêt un intérêt particulier dans cette étude est la résistance R_2 cette résistance est directement liée à la contribution de la membrane au transport ionique. À partir de cette valeur, il est possible d'estimer la conductivité protonique de la membrane à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R_2} \times \frac{d}{S}$$

Dans cette équation, d représente la distance entre les électrodes, et S la surface de la section de l'échantillon. Le rapport $\frac{d}{S}$ correspond au facteur géométrique, qui permet de relier la résistance mesurée à la conductivité du matériau.

Par ailleurs, aux moyennes et basses fréquences, la présence d'une droite de pente 45° dans le diagramme de Nyquist connue sous le nom de droite de Warburg est indicative d'un processus de transport de matière diffusif, correspondant à une diffusion semi-infinie au sein de l'électrolyte ou de la membrane. Cette caractéristique traduit la limitation du système par la diffusion des espèces chargées.

b) Conditions d'enregistrements

Les mesures de la conductivité ionique ont été réalisées à l'aide d'une impédance mètre Solartron 1260, couplé à une interface Solartron 1287 et piloté par un micro-ordinateur équipé des logiciels d'analyse **ZPlot** et **ZView**. Les analyses ont été menées dans une gamme de fréquences allant de 1 Hz à 10^6 Hz, avec une résolution de 10 points par décade, sous une tension alternative (AC) d'amplitude 10 mV.

II.4.3. Chronopotentiométrie

a) Principe

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un courant constant à l'électrode de travail, tout en enregistrant l'évolution de son potentiel au cours du temps (figure II.8). Il s'agit d'une méthode fondamentale pour évaluer les performances des systèmes électrochimiques, qu'il s'agisse de générateurs (comme les batteries ou supercondensateurs) ou d'électrolyseurs.

Les courbes chronopotentiométriques obtenues permettent de déterminer directement la capacité expérimentale et l'énergie stockée dans le cas des dispositifs de stockage électrochimique [82]. Dans le cas particulier d'un électrolyseur, cette technique permet d'évaluer principalement la stabilité de l'électrode, son efficacité, ainsi que les phénomènes de surtension ou de limitations diffusives sous un régime de courant constant.

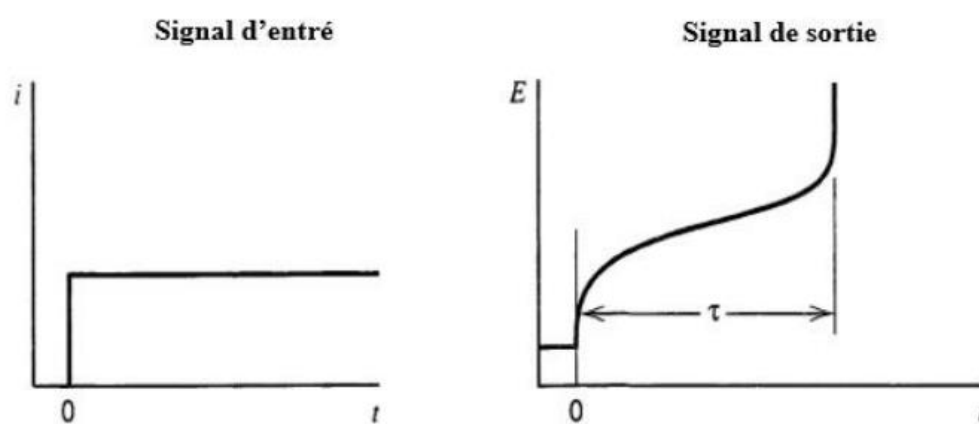


Figure II.8 : Courbe potentiel-temps obtenue par chronopotentiométrie [83].

b) Conditions d'analyse

Dans cette étude, un courant constant de 0.5 mA a été appliqué à l'électrode de travail pendant 30 minutes. Le signal enregistré correspond à une variation de la tension en fonction du temps. Le temps de transition observé, associé à l'épuisement des espèces électroactives à l'interface électrode/électrolyte, constitue un paramètre clé permettant d'évaluer les performances électrochimiques du processus.

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

Ce chapitre présente et analyse les principaux résultats expérimentaux obtenus pour les membranes ioniques à base de PVA. Ces membranes ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ainsi, la capacité d'échange ionique (CEI) et le taux de gonflement de ces membranes ont été évalués afin de mieux comprendre leur comportement en milieu aqueux. Ensuite, la membrane qui a montré les performances les plus prometteuses a été testée dans un électrolyseur de l'eau comportant deux compartiments électrolytiques.

Dans cette étude, trois membranes ayant présenté des propriétés électriques et mécaniques satisfaisantes ont été sélectionnées pour une étude approfondie qui sont : PVA-H (20 wt.%), PVA-Q (10 wt.%) et PVA-Q (10 wt.%)⁻H (20 wt.%). Les caractéristiques de ces formulations ont été analysées et discutées dans les sections suivantes.

III.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les membranes à base de PVA étudiées dans ce chapitre ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La figure III.1 présente les spectres infrarouges du film de PVA pur (courbe c), ainsi que ceux des membranes modifiées : PVA-H (courbe b), PVA-Q (courbe d) et PVA-Q-H (courbe a). Ces spectres mettent en évidence la présence des groupes fonctionnels caractéristiques du PVA dans toutes les membranes, tout en révélant les modifications chimiques induites par l'incorporation de l'hydroquinone (Q) et/ou de l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Le spectre FTIR du PVA pur présente plusieurs bandes caractéristiques confirmant sa structure chimique. Une large et intense bande d'absorption centrée entre 3300 et 3400 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O–H, témoignant d'une forte présence de groupements hydroxyles libres, responsables du caractère hydrophile du polymère. Une autre bande, située autour de 2900 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques de la chaîne principale. Une bande bien marquée à 1080 cm^{-1} est associée aux vibrations de valence des groupements C–OH. Enfin, plusieurs bandes observées dans la région $1430\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ sont liées aux vibrations des liaisons C–O et aux déformations du squelette carboné (C–C).

Dans les spectres des membranes modifiées (courbes b, c et d), les principales bandes caractéristiques du PVA pur, associées aux groupements OH, CH et C–C, restent visibles sans déplacement significatif, ce qui indique que la structure principale du polymère est globalement conservée après modification par les additifs: hydroquinone et H₃PO₄. Cependant, l'intensité de la bande O–H est fortement réduite, suggérant une consommation significative des groupements hydroxyles, probablement due à des réactions de réticulation ou de greffage.

Pour la membrane PVA-H (courbe b), deux nouvelles bandes apparaissent : une bande vers 1250 cm⁻¹, attribuée à la vibration de valence du groupement P=O, et une autre à 1050 cm⁻¹, caractéristique de la liaison C–O–P. Ces signaux indiquent la formation d'esters phosphoriques résultant de l'interaction entre les groupements OH du PVA et l'acide phosphorique [84,85].

Le spectre de la membrane PVA-Q (courbe d) montre l'apparition d'une bande autour de 1600 cm⁻¹, correspondant aux vibrations des doubles liaisons C=C du noyau aromatique de l'hydroquinone. Une bande vers 1200 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence C–O des fonctions phénoliques, et plusieurs bandes complexes situées en dessous de 1000 cm⁻¹ traduisent les déformations hors plan caractéristiques des cycles aromatiques substitués [86].

Enfin, le spectre de la membrane PVA-Q-H (courbe a) présente l'ensemble des bandes observées dans les membranes PVA-H et PVA-Q. Les bandes situées à 1250 cm⁻¹ (P=O), vers 1200 cm⁻¹ (C–O des fonctions phénoliques) et à 1600 cm⁻¹ (groupes C=C aromatiques ou C=O résiduels) sont bien visibles. Ces résultats confirment l'incorporation simultanée de l'acide phosphorique et de l'hydroquinone, et suggèrent la formation d'un réseau polymérique réticulé, plus dense et structuré, susceptible d'améliorer les propriétés fonctionnelles de la membrane.

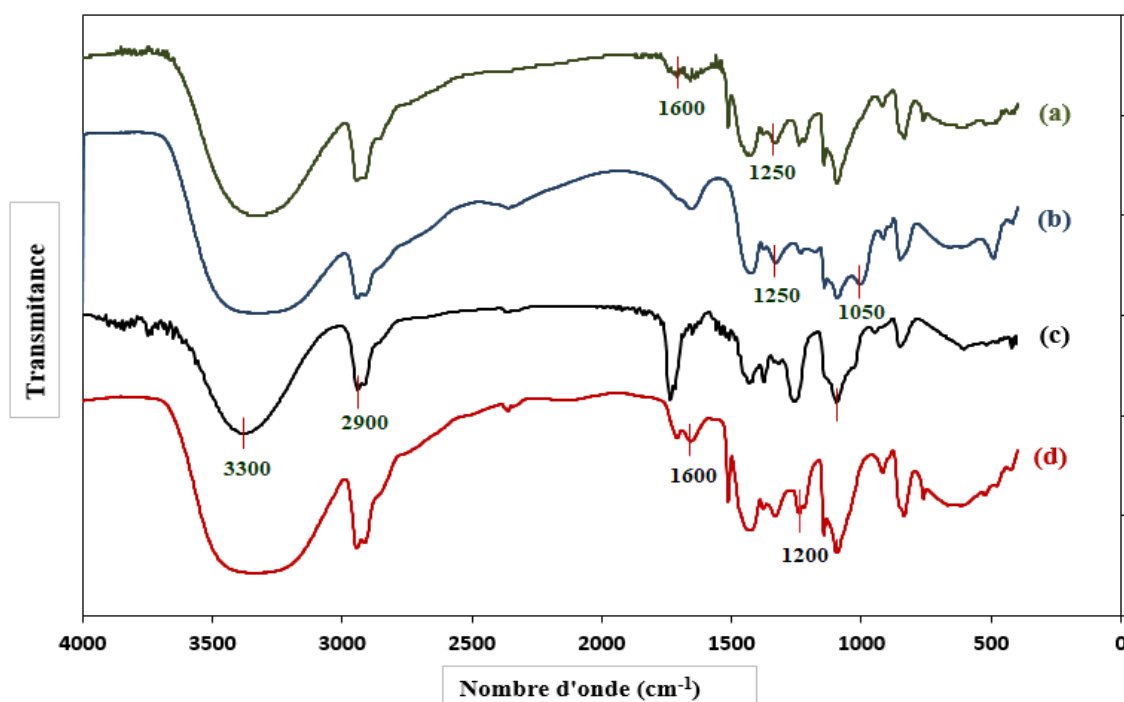


Figure III.1 : Spectres FTIR des échantillons : (a) PVA-Q-H, (b) PVA-H, (c) PVA pur et (d) PVA-Q.

III.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange ionique a été déterminée par titrage, en déterminant le nombre d'équivalents-grammes de protons (H^+) échangés avec les ions sodium (Na^+), selon le protocole expérimental suivant : Une membrane de PVA-H fraîchement préparée a été immergée dans 50 mL d'une solution de NaCl à 5% pendant 24 heures. La solution récupérée, contenant les ions H^+ libérés par échange ionique depuis la membrane, a ensuite été titrée ; Un volume de 15 mL de cette solution a été dosé à l'aide d'une solution de NaOH 0,05N, en suivant l'évolution du pH. La courbe de titrage (pH en fonction du volume de NaOH ajouté ; figure III.2) a permis de déterminer le point équivalent.

La même méthode a été appliquée aux différentes membranes étudiées, à savoir PVA-Q et PVA-Q-H. La détermination des points d'équivalence issus des titrages permet d'évaluer la capacité d'échange ionique, rapportée à 100 g de membrane entièrement sèche, en utilisant la relation suivante :

$$CEI = \frac{n_{\text{éqg } H^+}}{m_s} \times 100$$

$$CEI = \frac{C_b V_b}{m_s}$$

Avec :

m_s : Masse de la membrane sèche, en grammes (g).

$$n_{\text{éqg } H^+} = n_{\text{éqg } OH^-} = C_b V_b$$

Où :

C_b : Concentration molaire de la solution de NaOH (mol/L).

V_b : Volume de NaOH ajouté à l'équivalence (mL).

La capacité d'échange ionique (CEI) des membranes est étroitement liée à la densité ainsi qu'à la nature des groupements fonctionnels présents sur les chaînes polymériques. Dans cette étude, la CEI a été évaluée par titrage acido-basique pour trois membranes modifiées : PVA-H, PVA-Q et PVA-Q-H. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Capacité d'échange ionique des membranes à base de PVA, déterminée par titrage acido-basique.

Membrane	PVA-H	PVA-Q	PVA-Q-H
V_b (mL)	4.25	4.75	4.75
CEI (méq/100 g)	52.3	53.1	36.3

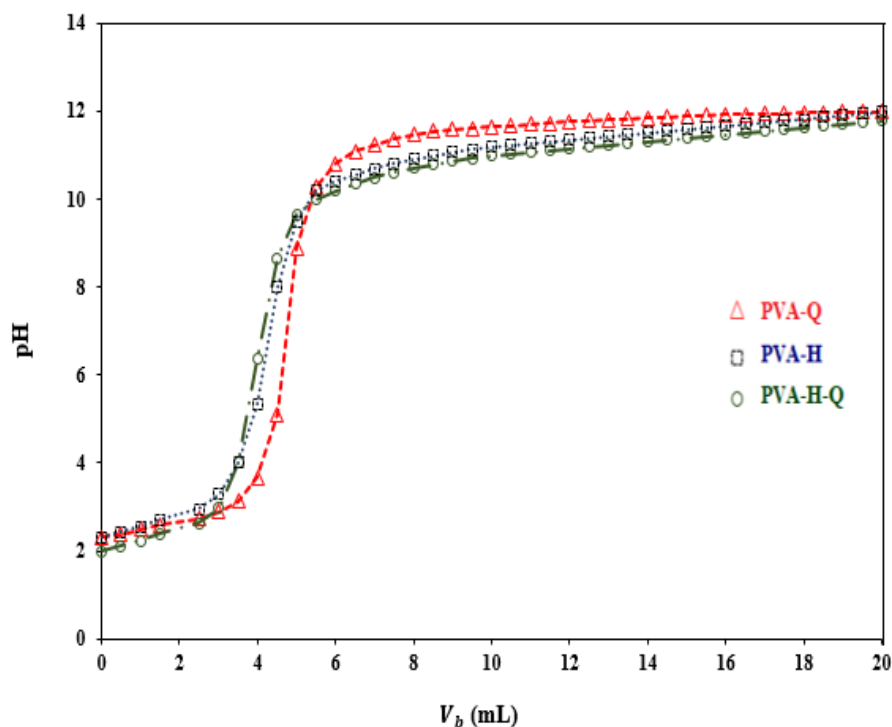


Figure III.2 : Courbes représentant l'évolution du pH des solutions contenant les ions H^+ libérés par échange ionique à partir des membranes en fonction du volume de NaOH ajouté.

La membrane PVA-H (20 wt.%) présente une capacité d'échange ionique de 52.3 méq/100g. Cette valeur relativement élevée s'explique par l'introduction de groupes phosphoriques dans la matrice de PVA, lesquels agissent comme sites échangeurs de protons [87,88]. En effet, l'acide phosphorique peut créer des liaisons hydrogène ou des esters phosphoriques avec les groupes hydroxyles du PVA, augmentant la densité de charges acides.

La membrane PVA-Q montre une CEI légèrement supérieure (53.1 méq/100g) par rapport à celle de la membrane PVA-H. Cette amélioration peut être attribuée à l'introduction de groupes hydroxyles phénoliques, susceptibles de participer à l'échange ionique en milieu aqueux [89]. Toutefois, leur contribution reste limitée, car les groupements phénoliques sont faiblement acides et ne se dissocient que partiellement [77].

De manière inattendue, la membrane PVA-Q-H présente une capacité d'échange plus faible (36.3 méq/100g), malgré la présence des deux agents fonctionnels. Cette diminution peut s'expliquer par une estérification croisée entre les groupements hydroxyles de l'acide orthophosphorique et les hydrogènes de l'hydroquinone, engendrant une réduction du nombre des sites ionisables [45]. Par ailleurs, la densité réticulée accrue due à la double modification peut limiter l'accessibilité des groupes fonctionnels lors du titrage [90].

Les résultats obtenus indiquent que la modification individuelle du PVA, soit par l'acide phosphorique (H_3PO_4), soit par l'hydroquinone, entraîne une augmentation de la capacité d'échange ionique. Néanmoins, leur combinaison conduit à une diminution significative de cette capacité, vraisemblablement en raison d'une saturation des sites actifs ou d'un encombrement stérique limitant l'accessibilité des groupements fonctionnels aux ions échangeables.

III.3. Taux de gonflement

Le taux de gonflement est un paramètre essentiel pour évaluer la capacité d'une membrane à absorber l'eau, ce qui influence directement ses propriétés de perméabilité ionique, de conductivité et de stabilité mécanique. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Taux de gonflement des membranes à base de PVA.

Membrane	PVA	PVA-H	PVA-Q	PVA-Q-H
Masse sèche (g)	0.326	0.212	0.280	0.181
Masse humide (g)	1.140	1.01	0.852	0.597
Gonflement (%)	249.69	376.41	204.28	229.83

Les résultats du tableau III.2 montre que le PVA pur, avec un taux de gonflement de 249.69 %, confirme son caractère fortement hydrophile, en raison de la forte densité de groupements hydroxyles sur les chaînes polymériques [41]. Bien que cette capacité d'absorption d'eau soit importante, l'absence de groupements ioniques structurants dans la matrice limite son intérêt pour des applications nécessitant une conduction ionique efficace.

La membrane PVA-H présente le taux de gonflement le plus élevé (376.78 %), attribuable à l'introduction d'acide phosphorique. Ce dernier apporte des groupes fonctionnels acides fortement hydrophiles, tels que $-PO_3H_2$ et $-OH$, qui favorisent l'absorption d'eau [91]. Cette hydratation accrue est bénéfique pour la conductivité ionique, mais peut entraîner un excès de gonflement, susceptible de compromettre la cohésion structurelle et la stabilité mécanique de la membrane.

À l'inverse, la membrane PVA-Q présente le taux de gonflement le plus faible (204.28 %). Cette diminution est probablement due à la densification du réseau polymérique induite par des interactions π - π ou des liaisons hydrogène entre les cycles aromatiques de l'hydroquinone et les chaînes du PVA, limitant ainsi la pénétration de l'eau [92]. Ce comportement reflète une membrane plus rigide et moins hydrophile, ce qui peut être bénéfique pour la sélectivité et la durabilité, mais pourrait limiter la mobilité ionique si l'hydratation devient insuffisante [93].

La membrane PVA-Q-H présente un taux de gonflement intermédiaire (229.83 %), traduisant un équilibre entre deux effets opposés : les propriétés hydratantes de l'acide phosphorique et les effets structurants de l'hydroquinone [94]. D'un côté, H_3PO_4 favorise l'absorption d'eau grâce à ses groupes fonctionnels hydrophiles ; de l'autre, l'hydroquinone limite cette absorption en augmentant la densité du réseau polymérique. Ainsi, la membrane conserve une hydratation suffisante pour assurer un transport ionique efficace, tout en maintenant une bonne stabilité mécanique [95]. Cette formulation apparaît donc comme un compromis prometteur pour les applications électrochimiques nécessitant à la fois une bonne conductivité et une résistance mécanique adéquate.

III.4. Mesure de la conductivité ionique

Dans un système électrochimique tel que l'électrolyse de l'eau à double électrolyte, la membrane joue un rôle crucial en assurant le transfert ionique entre les compartiments anodique et cathodique. Pour garantir l'efficacité du processus, elle doit présenter une conductivité ionique suffisante. Cette propriété conditionne le bon fonctionnement du système, en limitant la résistance interne et en facilitant la circulation des ions. Dans cette section, la conductivité ionique des membranes à base de PVA, modifiées par divers dopants, est évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Avant d'effectuer les mesures de la conductivité ionique, les membranes à base de PVA doivent être soigneusement lavées à l'eau distillée pendant au moins quatre heures. Cette étape est essentielle pour éliminer les excès d'additifs libres, tels que l'acide phosphorique ou l'hydroquinone, c'est-à-dire les fractions non chimiquement greffées à la matrice polymérique. De plus, ce lavage permet d'assurer une hydratation homogène de la membrane, condition indispensable à la stabilisation de ses propriétés physico-chimiques. En effet, une hydratation adéquate d'une membrane garantit une conductivité ionique plus stable et reproductible, ce qui

est indispensable pour une utilisation fiable comme membrane électrolytique dans un système électrochimique.

L'étude de la conductivité ionique constitue un critère fondamental pour évaluer les performances des membranes dans des applications électrochimiques. Les diagrammes d'impédance relatifs aux membranes : PVA, PVA-H et PVA-Q et PVA-Q-H, enregistré dans une solution NaCl (1M) en utilisant deux électrodes bloquantes en graphite, sont représentés sur la figure III.3. L'allure générale de ces courbes est similaire, ce qui confirme la bonne intégration des additifs (H_3PO_4 et hydroquinone) dans la matrice polymérique du PVA.

Bien que les membranes dopées avec H_3PO_4 ou l'hydroquinone présentent des propriétés électriques supérieures à celles du PVA pur néanmoins, leurs propriétés mécaniques peuvent être dégradées au-delà d'un certain seuil de dopage. En effet, pour des taux en hydroquinone supérieurs à 20 wt.%, les membranes ainsi obtenus deviennent extrêmement rigides, voire cassantes, et favorisent la précipitation d'hydroquinone non liée dans le film polymère, entraînant une chute rapide de la conductivité. De même, à partir de 30 % en masse de H_3PO_4 , les membranes deviennent visqueuses, voire solubles à l'humidité de l'air, Ceci induit de sérieux problèmes concernant leur utilisation pratique en tant que membrane électrolytique. De ce fait, seules les membranes stables mécaniquement ont été retenues pour cette étude (figure III.3), à savoir : PVA-H (20 wt. %) et PVA-Q (10 wt.%) et PVA-Q (10 wt. %)-H (20 wt.%).

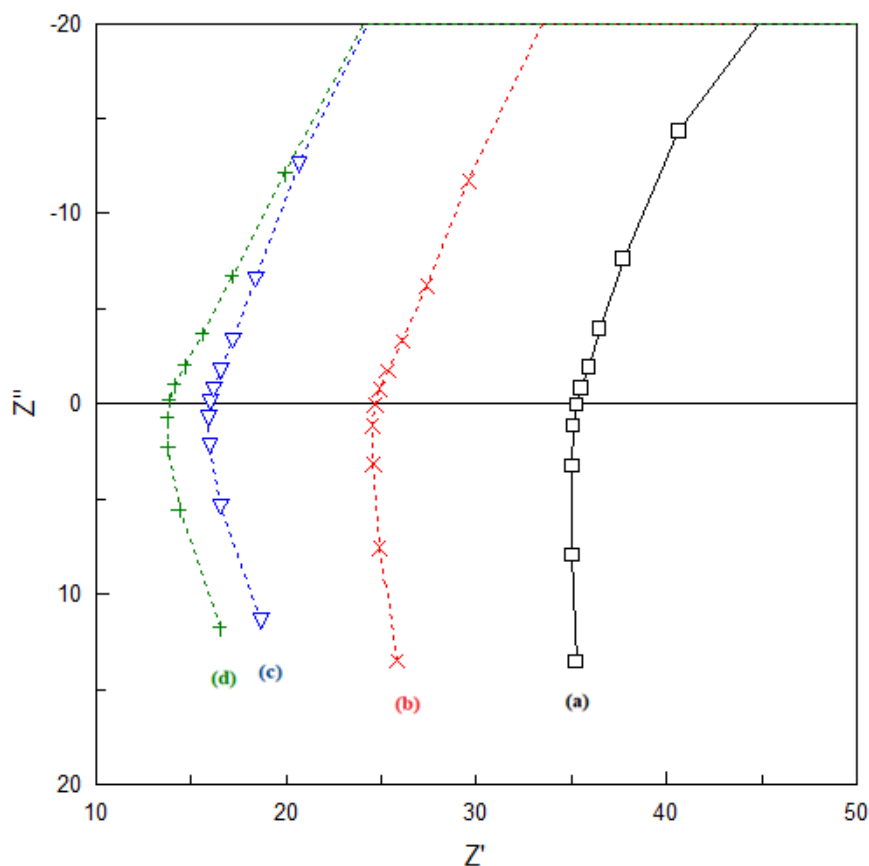


Figure III.3: Diagrammes d'impédance typiques enregistrés des membranes : (a) PVA pur, (b) PVA-Q, (c) PVA-H et (d) PVA-Q-H.

Le diagramme d'impédance d'un film de PVA pur (figure III.3) montre la présence d'un seul demi-cercle, qui apparaît à hautes fréquences, attribuable au transport ionique dans le volume du matériau suivi par une partie linéaire quasi-verticale observée à basses fréquences révèle le caractère "bloquant" de l'interface électrode/électrolyte [96].

La membrane de PVA pur présente une conductivité ionique très faible, de l'ordre de $4.52 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Cette faible conductivité s'explique par l'absence de groupements ionisables dans la structure du polymère, qui limite la mobilité des porteurs de charge. Cette membrane agit donc comme un matériau isolant, confirmant son faible pouvoir conducteur à l'état pur.

La conductivité ioniques des membranes augmente avec le taux de greffage et dépend de la nature de l'agent dopant. L'introduction de 20 wt.% d'acide phosphorique dans la matrice polymérique conduit à une amélioration significative de la conductivité, atteignant $1.12 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, soit environ 25 fois supérieure à celle du PVA pur. Ce gain s'explique par le rôle double joué par le H_3PO_4 : il fournit des protons mobiles favorisant le transport ionique [97], tout en agissant comme plastifiant, assouplissant la matrice polymérique et facilitant la mobilité des

porteurs de charge [88]. Ce résultat met en évidence l'efficacité du dopage acide pour améliorer la conduction ionique du PVA.

La membrane PVA-Q (10 wt.%) présente une conductivité ionique de $4.01 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, soit environ 9 fois supérieure à celle du PVA pur. L'hydroquinone, grâce à ses groupements hydroxyles, établit des liaisons hydrogène avec la matrice, ce qui améliore l'organisation structurale et facilite le transport des charges [98]. Toutefois, cette amélioration reste inférieure à celle obtenue avec l'acide phosphorique, ce qui indique que l'hydroquinone agit principalement comme modificateur structural, plutôt que comme source directe de porteurs de charge.

Enfin, la membrane PVA-Q (10 wt.%) - H_3PO_4 (20 wt.%) montre une conductivité de $9.57 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, soit environ deux fois supérieure à celle de la membrane PVA-Q et presque équivalente à celle de la membrane PVA- H_3PO_4 (20 wt.%). Ce résultat suggère une interaction entre les deux agents dopants. L'association de l'hydroquinone avec H_3PO_4 montre un effet limité : l'hydroquinone n'améliore pas vraiment la libération des protons et pourrait même réduire légèrement leur mobilité en interagissant avec les sites acides. De ce fait, la membrane PVA-H a été choisie pour l'électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte, en raison de ses performances globalement satisfaisantes.

III.5. Application dans l'électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte

Dans cette étude, les performances de l'électrolyse de l'eau sont évaluées à l'aide d'une cellule à double compartiment, contenant une solution de NaOH 2M du côté anodique et de HCl 2M du côté cathodique. Deux membranes sont testées : une membrane synthétique à base de PVA modifiée par l'ajout de 20 wt.% d'acide phosphorique (PVA-H), et une membrane commerciale (CMI-7000) utilisée comme référence. Les électrodes utilisées sont en nickel pour l'anode et en platine pour la cathode.

III.5.1. Comportement électrochimique de la tension d'électrolyse

La figure III.4 illustre la variation de la tension d'électrolyse en fonction du temps pour les deux membranes enregistrée juste après l'immersion des électrodes en appliquant une intensité de courant d'électrolyse de 0.5 mA. Pour la membrane commerciale, la tension initiale est d'environ 0.71 V, puis elle augmente légèrement pour atteindre une valeur stable autour de 0.75 V. La courbe reste relativement plate, ce qui traduit une faible variation de la résistance

interne ce qui montre que la diffusion des protons à travers la membrane est négligeable devant leur migration.

En comparaison, la membrane modifiée PVA-H présente une tension initiale légèrement inférieure (0.68 V), suivie d'une montée relativement plus rapide jusqu'à environ 0.80 V, avant de se stabiliser progressivement. Cette évolution suggère une diffusion des protons un peu supérieure à celle dans la membrane commerciale mais qui reste aussi négligeable devant la migration. Ceci montre l'efficacité de cette membrane dans l'électrolyse à double électrolyte. En effet, la tension d'électrolyse (0.7-0.8 V) reste largement inférieure à celle observée lors des électrolyses conventionnelles (2.8 V). La structure modifiée semble favoriser le transport ionique, probablement grâce à la présence de groupements $-\text{PO}_4^{3-}$, qui améliorent l'hydrophilie et la porosité de la matrice polymère.

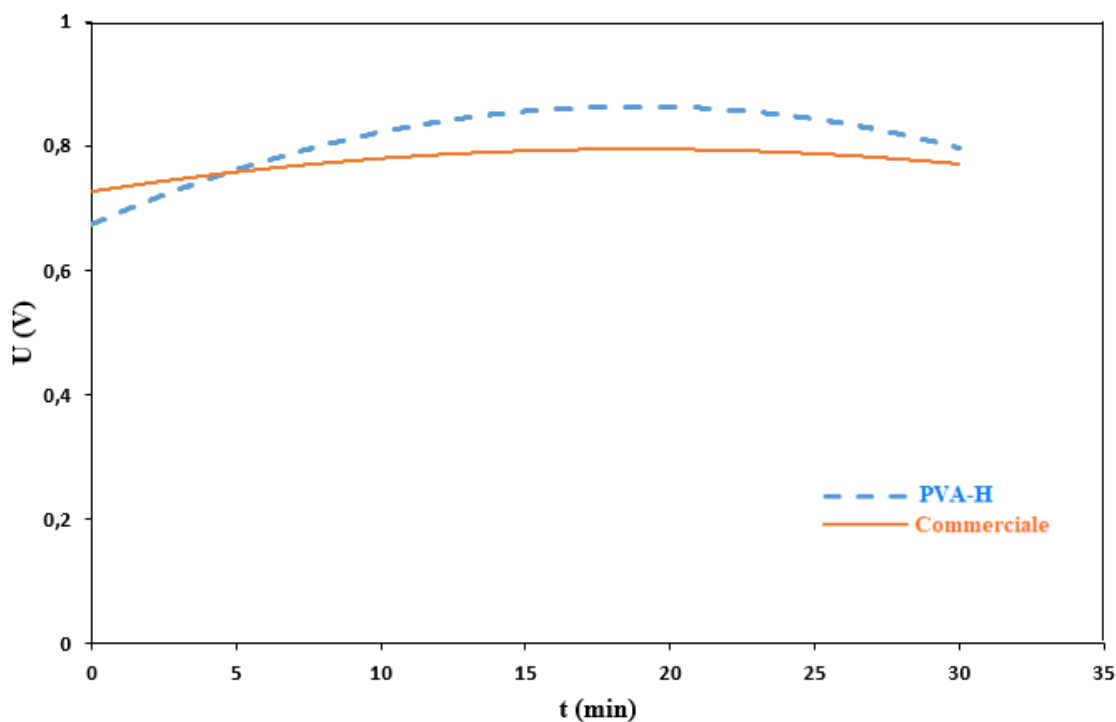


Figure III.4 : Evolution de la tension d'électrolyse à deux électrolytes (NaOH 2M et HCl 2M), séparés par une membrane commerciale (courbe orange) et la membrane PVA-H (courbe bleue), effectuée sous courant de 0.5 mA.

III.5.2. Comportement électrochimique de la tension d'électrolyse après une période de repos

Afin de montrer l'effet de la diffusion des ions H^+ au cours de l'arrêt de l'électrolyse, l'électrolyse de l'eau précédente est effectuée après 30 min d'immersion des électrodes dans les électrolytes. Au cours de ce temps de repos, seule la diffusion des protons a lieu à cause du gradient de concentration entre les compartiments. La figure III.5 montre l'évolution de la tension, après cette étape de repos de 30 min, lors d'une électrolyse à 0.5 mA pendant 30 min. Dans ces conditions, les différences de comportement entre les deux membranes deviennent particulièrement marquées. La membrane commerciale maintient une tension relativement faible (~ 0.76 V), stable au cours du temps, ce qui confirme qu'elle empêche la diffusion de H^+ même au repos. À l'inverse, la membrane PVA-H présente une tension initiale nettement plus élevée, par rapport à 0.8 V, avoisinant 1.5 V. Cette augmentation marquée traduit une diffusion non négligeable de H^+ au cours de l'étape de repos. Ce comportement s'explique probablement par la structure de la membrane qui lui confère un caractère hydrophyle ce qui lui rend relativement perméable aux protons lorsque l'électrolyse est arrêtée.

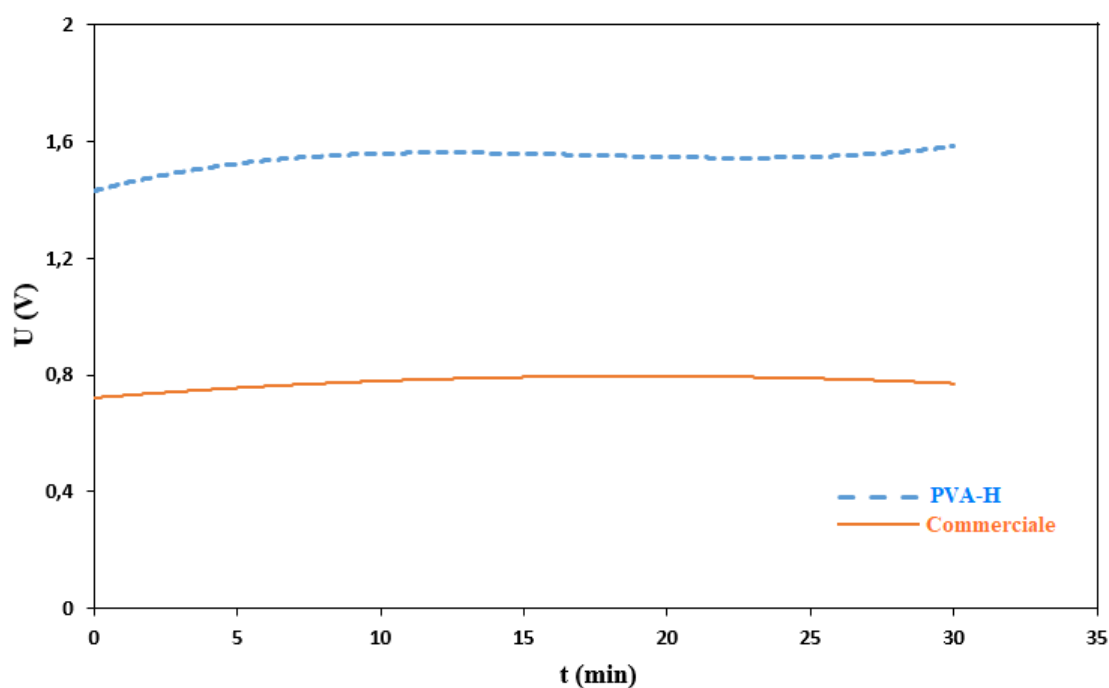


Figure III.6 : Evolution de la tension d'électrolyse à deux électrolytes (NaOH 2M et HCl 2M), séparés par une membrane commerciale (courbe orange) et la membrane PVA-H (courbe bleue), effectuée sous courant de 0.5 mA (après une période de repos).

La comparaison entre la membrane commerciale (CMI7000) et la membrane élaborée PVA-H dans le cadre de l'électrolyse de l'eau révèle des différences notables en termes de performance énergétique. La membrane commerciale se distingue par une tension de fonctionnement faible et stable (environ 0.76 V), indiquant une bonne séparation des compartiments de l'électrolyseur. Cependant, la membrane PVA-H affiche une tension initiale sensiblement plus élevée (~ 1.5 V), mais qui reste inférieure à 2.8 V, montrant une certaine perméabilité lors de l'étape de repos précédant l'électrolyse.

Malgré cette limitation, la membrane PVA-H présente un intérêt certain à cause de : sa fabrication simple, son faible coût et la possibilité de réduire sa perméabilité par des modifications chimiques ciblées (phosphorylation, sulfonation, copolymérisation, etc.) en vue d'optimiser ses performances. Ainsi, afin d'améliorer les performances globales des membranes à base de PVA, plusieurs approches sont proposées : l'identification d'un agent de réticulation adapté pour renforcer la stabilité mécanique, l'incorporation d'un polymère hydrophobe tel que le PVDF pour limiter l'absorption d'eau et accroître la sélectivité, ainsi que l'optimisation du protocole de fabrication afin de garantir l'homogénéité, la stabilité et la reproductibilité des membranes modifiées.

Conclusion

Conclusion

Ce travail de mémoire a porté sur la modulation des propriétés hydrophiles des membranes à base de PVA, en vue de leur utilisation dans des applications électrochimiques, notamment en tant que membranes électrolytiques pour l'électrolyse de l'eau dans une cellule à double compartiment.

Trois membranes protoniques ont été étudiées : PVA-H et PVA-Q et PVA-Q-H. Ces membranes ont été préparées puis caractérisées par différentes techniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Le greffage des groupements sur les chaînes du polymère a été confirmé par ces techniques.

Les résultats obtenus montrent que ces membranes présentent des capacités d'échange ionique satisfaisantes. Les membranes PVA-Q et PVA-H affichent des CEI proches, atteignant respectivement 53.1 méq/100g et 52.3 méq/100g. En revanche, la membrane ternaire PVA-Q-H présente une CEI inférieure, de 36.3 méq/100g. Ces valeurs montrent que ces membranes cationiques peuvent constituer des candidats très prometteurs pour des applications électrochimiques, en offrant un bon compromis entre modification chimique et performance ionique.

L'étude du gonflement a permis de mettre en évidence les effets opposés des deux modificateurs sur l'hydratation des membranes. Le PVA pur présente un taux de gonflement de 249.69 %, qui augmente significativement à 376.78 % après l'ajout d'acide phosphorique (PVA-H), en raison de la présence de groupes hydrophiles. En revanche, la membrane PVA-Q affiche le taux de gonflement le plus faible (204.28 %), attribué à la densification du réseau polymérique, limitant ainsi la pénétration de l'eau. Ainsi, la membrane PVA-Q-H montre un taux intermédiaire de 229.83 %, traduisant un équilibre entre ces deux effets antagonistes.

Concernant la conductivité ionique, les membranes modifiées présentent des performances électriques nettement supérieures à celle du PVA pur ($4.52 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). La membrane PVA-H atteint la conductivité la plus élevée ($1.12 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), soit environ 25 fois supérieure, grâce aux protons mobiles apportés par l'acide phosphorique. La membrane PVA-Q montre également une amélioration notable ($4.01 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), soit environ 9 fois supérieure à celle du PVA pur. Cette amélioration, bien que significative, reste inférieure à celle du PVA-

H, ce qui prouve que l'hydroquinone agit principalement comme modificateur structural plutôt que comme source directe de porteurs de charge. Enfin, la membrane PVA-H-Q présente une conductivité de $9.57 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, presque équivalente à celle du PVA-H, traduisant un effet combiné favorable des deux modificateurs.

D'autre part, la membrane PVA-H a été testée dans un électrolyseur à double compartiment, contenant une solution de NaOH 2M au niveau de l'anode et une solution de HCl 2M au niveau de la cathode, afin d'évaluer sa capacité de séparation ionique. Ces performances ont été comparées à celles d'une membrane commerciale utilisée comme référence. Cette dernière a maintenu une tension stable et relativement faible ($\sim 0.76 \text{ V}$), aussi bien immédiatement après l'immersion des électrodes qu'après 30 minutes, témoignant d'une excellente capacité à empêcher la diffusion des ions H^+ , même en l'absence de courant électrique. À l'inverse, la membrane PVA-H a présenté une augmentation significative de la tension, passant de 0.8 V à 1.5 V après 30 minutes d'immersion, suggérant une diffusion notable des protons au repos. Ce comportement peut être attribué à la nature hydrophile de la membrane, qui la rend relativement perméable aux ions H^+ en absence de polarisation électrique. Toutefois, la tension reste inférieure à 2.8 V , indiquant une certaine efficacité de séparation ionique malgré cette perméabilité.

Bien que la membrane PVA-H présente un potentiel intéressant, l'incorporation d'un polymère hydrophobe tel que le PVDF pourrait permettre de réduire son caractère hydrophile, limiter l'absorption d'eau, améliorer la sélectivité ionique et renforcer sa stabilité mécanique.

Références bibliographiques

- [1] Hilal, N., Khayet, M., & Wright, C. J. (2016). *Membrane modification: Technology and applications*. CRC Press.
- [2] Acharya, N. K., Kulshrestha, V., Awasthi., & Vijay, Y. K. (2008). Hydrogen separation in doped and blend polymer membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 327–331.
- [3] Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., & Ramakrishna, M. (2004). Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 1–21.
- [4] Inc, I. (2004). Membrane technology benefits the food processing industry. *Filtration and Separation*, 41(8), 32–33.
- [5] Hoek, E. M. V., & Tarabara, V. V. (2013). *Encyclopedia of membrane science and technology* (Vol. 3). Wiley Online Library.
- [6] Baker, R. W. (2023). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [7] Ulbricht, M. (2006). Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7), 2217–2262.
- [8] Audinos, R. (1999). Membranes semi-perméables. Généralités. *Techniques de l'Ingénieur. Constantes physico-chimiques*, 2(K360), K360-1.
- [9] Causserand, C. (2006). Filtration membranaire (OI, NF, UF): Caractérisation des membranes. *Techniques de l'Ingénieur. Génie des procédés*, (J2792).
- [10] Mulder, M. (2012). *Basic principles of membrane technology*. Springer Science & Business Media.
- [11] Benhamou, A. (2020). *Les procédés de séparation membranaire* (Université des Sciences et de la Technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf).
- [12] Geankoplis, C. J. (2003). *Separation process principles*. Prentice Hall.
- [13] Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4), 577–638.
- [14] Malik, T., Razzaq, H., Razzaque, S., & Qaisar, S. (2019). Design and synthesis of polymeric membranes using water-soluble pore formers: An overview. *Polymer Bulletin*, 76, 4879–4901.
- [15] Daufin, G., René, F., & Aimar, P. (1998). *Séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Lavoisier Tec & Doc.
- [16] Hamad, T. M. F., & Khulbe, K. C. (2005). Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membranes. *Journal of Membrane Science*, 256, 29–37.
- [17] Zhao, J., He, G., Liu, G., & Jiang, Z. (2018). Manipulation of interactions at membrane interfaces for energy and environmental applications. *Progress in Polymer Science*, 80, 125–152.
- [18] Shaban, M., Morsy, A., & Mahmoud, A. (2024). Membrane separation processes: Principles, structures, materials, and future prospects. *IntechOpen*.
- [19] Juda, W., & McRae, W. A. (1950). Coherent ion-exchange gels and membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 72(2), 1044.

- [20] Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288.
- [21] Ben Ounis, W., Champagne, C. P., Makhlof, J., & Bazinet, L. (2008). Utilization of tofu whey pre-treated by electromembrane process as a growth medium for *Lactobacillus plantarum* LB17. *Desalination*, 229(1–3), 192–203.
- [22] Boukhriss, M. (2016). *Couplage d'une unité de distillation membranaire pour le dessalement de l'eau avec l'énergie solaire : modélisation et simulation de fonctionnement* (Mémoire de master).
- [23] Thibault, C. (2004). *Analyse bidimensionnelle du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'anions* (Thèse de doctorat, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc).
- [24] Peterson, D. (2008). Ion exchange membranes. In *Encyclopedia of Ecology*, 873–876.
- [25] Belashova, E. D. (2014). *Électroséparation de solutions complexes pour la production d'acides organiques : phénomènes de transport et réactions aux interfaces membrane/solution* (Thèse de doctorat, Université Montpellier 2).
- [26] Strathmann, H. (1981). Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, 9(1–2), 121–189.
- [27] Stránská, E., & Neděla, D. (2018). Reinforcing fabrics as the mechanical support of ion exchange membranes. *Journal of Industrial Textiles*, 48, Article 152808371773207.
- [28] Strathmann, H. (2004). *Ion-exchange membrane separation processes* (Vol. 9). Elsevier.
- [29] Lebrun, L., Da Silva, E., & Métayer, M. (2007). Élaboration d'une membrane à caractère bipolaire: Influence du procédé d'assemblage sur les propriétés. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(4), 403–408.
- [30] Strathmann, H., Bauer, B., & Rapp, H. J. (1993). Better bipolar membranes. *Chemtech*, 23(6), 17–24.
- [31] Lebrun, L., Da Silva, E., Pourcelly, G., & Métayer, M. (2003). Elaboration and characterisation of ion-exchange films used in the fabrication of bipolar membranes. *Journal of Membrane Science*, 227(1–2), 95–111.
- [32] Yokoyama, Y., Tanioka, A., & Miyasaka, K. (1989). Preparation of a single bipolar membrane by plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 43(2–3), 165–175.
- [33] Luo, T., Abdu, S., & Wessling, M. (2018). Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 555, 429–454.
- [34] Silva, F. V. D., Yamaguchi, N. U., Vieira, A. M. S., & Bergamasco, R. (2011). Application of modified membranes in drinking water treatment. *Chemical Engineering Transactions*, 24.
- [35] Wu, X., Xie, Z., Wang, H., Zhao, C., & Zhang, K. (2018). Improved filtration performance and antifouling properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes by blending with carboxylic acid functionalized polysulfone. *RSC Advances*, 8, 7774–7784.
- [36] Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., & McGrath, J. E. (2004). Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104(10), 4587–4612.

- [37] Yagizatli, Y., Ulas, B., Cali, A., Sahin, A., & Ar, I. (2020). Improved fuel cell properties of nano-TiO₂ doped poly (vinylidene fluoride) and phosphonated poly (vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35130–35138.
- [38] Wang, H., Lu, X., Ma, J., & Wang, P. (2017). Improved surface hydrophilicity and antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane with poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate grafted graphene oxide nanofillers. *Applied Surface Science*, 425.
- [39] Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9349–9384.
- [40] Huang, R. Y. M., & Yeom, C. K. (1990). Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly (vinyl alcohol) (PVA). *Journal of Membrane Science*, 51(3), 273–292.
- [41] Hassan, C. M., & Peppas, N. A. (2000). Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. In *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymers, and Nanocomposites*, 37–65.
- [42] Poletto, M., Zeni, M., & Zattera, A. (2012). Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25, 821–833.
- [43] Remiš, T., Belsky, P., & Kovářík, T. (2019). Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) (PVA)/SiO₂, PVA/sulfosuccinic acid (SSA) and PVA/SiO₂/SSA membranes: A comparative study. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 59, 1–25.
- [44] Sun, D., Yang, P., Sun, H. L., & Li, B. B. (2014). Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the pervaporation dehydration of ethylene glycol solution. *European Polymer Journal*, 62.
- [45] Sata, T. (2007). *Ion exchange membranes: Preparation, characterization, modification and application*. Royal Society of Chemistry.
- [46] Hsu, J. P., Lu, J. H., & Tseng, S. (2001). Electrical interaction between two cylinders with an ion-penetrable charged membrane in an oil/water interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 21(4), 265–272.
- [47] Chaabane-Dammak, L. (2007). *Étude des propriétés physico-chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau-méthanol et à différentes températures* (Thèse de doctorat, Université Paris 12).
- [48] Buck, R. P. (1984). Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: Microscopic bases and limits for the Nernst–Planck equation applied to membrane systems. *Journal of Membrane Science*, 17(1), 1–62.
- [49] Maurel, A. (1993). Dessalement des eaux par électrodialyse. In *Techniques de l'ingénieur* 2851–2852.
- [50] George, J. H. B., & Courant, R. A. (1967). Conductance and water transfer in a leached cation-exchange membrane. *Journal of Physical Chemistry*, 71(2), 246–249.
- [51] Strathmann, H. (2011). *Introduction to membrane science and technology*. John Wiley

- & Sons.
- [52] Xu, T. (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263(1–2), 1–29.
- [53] Geise, G. M., Park, H. B., & McGrath, J. E. (2011). Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination. *Journal of Membrane Science*, 369(1–2), 130–138.
- [54] Helfferich, F. (1962). Theories of ion-exchange column performance: A critical study. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1(8), 440–453.
- [55] Raka, Y. D., Bock, R., & Stokke Burheim, O. (2021). The influence of concentration and temperature on the membrane resistance of ion exchange membranes and the levelised cost of hydrogen from reverse electrodialysis with ammonium bicarbonate. *Membranes*, 11(2), 135.
- [56] Genevieve, F., & L. N. (2005). *Les procédés à membranes et leurs applications dans l'industrie laitière et fromagère caprine*.
- [57] Tan, S. (2005). *Modification des membranes échangeuses de cations par polymérisation chimique de l'aniline* (Mémoire de Master).
- [58] Matsuzawa, S. (1997). Vinyl alcohol polymers. *Plastics Engineering*, 41, 269–290.
- [59] Thong, C. C., Teo, D. C. L., & Ng, C. K. (2016). Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. *Construction and Building Materials*, 107, 172–180.
- [60] Dall'Agnesse, Y., Lukatskaya, M. R., & Simon, P. (2014). High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 48, 118–122.
- [61] Polu, A. R., & Kumar, R. (2013). Preparation and characterization of PVA based solid polymer electrolytes for electrochemical cell applications. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31, 641–648.
- [62] Goodship, V., & Jacobs, D. K. (2009). *Polyvinyl alcohol: Materials, processing and applications* (Vol. 16, No. 12). Smithers Rapra Technology.
- [63] Mark, H. F. (2013). *Encyclopedia of polymer science and technology, concise*. John Wiley & Sons.
- [64] Stolyarchuk, I., Savchuk, A. I., Shporta, O. A., Makoviy, V. V., Savchuk, O. A. (2013). Optical and magneto-optical properties of PbFeI₂ nanoparticles. In *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* (Vol. 9066).
- [65] Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., & Walvekar, R. (2020). Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: A review. *Polymer Reviews*, 60(1), 171–202.
- [66] Wong, C. Y., Wong, W. Y., Ramya, K., & Kadhum, A. A. H. (2019). Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6116–6135.
- [67] Dai, C., Mondal, A. N., & Xu, T. (2017). Crosslinked PVA-based hybrid membranes containing di-sulfonic acid groups for alkali recovery. *Separation and Purification Technology*, 184, 1–11.

- [68] Badr, S., & Sheha, E. (2011). Impact of hydroquinone on thermal and electrical properties of plasticized [poly (vinyl alcohol)]_{0.7}(LiBr)_{0.3}(H₂SO₄)_{2.9} mol L⁻¹ solid acid membrane. *Polymer International*, 60, 1142–1148.
- [69] Susilawati, S., Prayogi, S., Arif, M. F., & Asy'ari, M. (2021). Optical properties and conductivity of PVA–H₃PO₄ (polyvinyl alcohol–phosphoric acid) film blend irradiated by γ -rays. *Polymers*, 13(7).
- [70] Peppas, N. A., & Merrill, E. W. (1976). Poly (vinyl alcohol) hydrogels: reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14(2), 441–457.
- [71] Yi, Z., Zhu, L. P., & Zhu, B. K. (2011). Surface zwitterionization of poly (vinylidene fluoride) porous membranes by post-reaction of the amphiphilic precursor. *Journal of Membrane Science*, 385, 57–66.
- [72] Chen, W., He, H., Zhu, H., & Wang, S. (2018). Thermo-responsive cellulose-based material with switchable wettability for controllable oil/water separation. *Polymers*, 10(6), 592.
- [73] Tangau, M., Chong, Y., & Yoon, Y. (2022). Advances in cosmeceutical nanotechnology for hyperpigmentation treatment. *Journal of Nanoparticle Research*, 24.
- [74] Ikram, B., & Feryal, T. B. (2024). Développement d'une membrane cationique à base de PVA pour des systèmes électrochimiques. (Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'Sila).
- [75] Selvi, T., & Hema, M. (2014). Effect of plasticizer on poly (vinyl alcohol): poly (vinylidene fluoride) blend polymer electrolyte. *International Journal of ChemTech Research*, 6, 5265–5269.
- [76] Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 334(6058), 928–935.
- [77] Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [78] Levasseur-Garcia, C., Kleiber, D., & Surel, O. (2013). Utilisation de la spectroscopie infrarouge comme élément d'aide à la décision pour la gestion du risque fongique et mycotoxique. *Cahiers Agricultures*, 22(3), 216–227.
- [79] René, C. (2006). Update on orbital anatomy. *Eye*, 20(10), 1119–1129.
- [80] Girault, H. H. (2007). *Électrochimie physique et analytique*. EPFL Press.
- [81] Guillot, S. (2009). *Étude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC* (Thèse de doctorat, Université de Lille).
- [82] Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, J. L. (1983). *Électrochimie : Principes, méthodes et applications*. Masson.
- [83] Zhao, W., Zhou, X., & Lu, X. (2013). Electrodeposition of platinum nanoparticles on polypyrrole-functionalized graphene. *Journal of Materials Science*, 48(6), 2566–2573.
- [84] Gharnout, Z., Telli, L., Merrouche, A., Zerroual, L., & Walter, S. (2019). Preparation and characterization of a new ternary PVA-based electrolyte for 'all solid state' Zn/MnO₂ cell. *Solid State Ionics*, 337, 147–153.

- [85] Gupta, P. N., & Singh, K. P. (1996). Characterization of H₃PO₄ based PVA complex system. *Solid State Ionics*, 86, 319–323.
- [86] Dhand, C., Ong, S. T., Nath, D., & Ramakrishna, S. (2016). Multifunctional polyphenols- and catecholamines-based self-defensive films for health care applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(2), 1220–1232.
- [87] Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 104(10), 4535–4586.
- [88] Han, Y., Xu, F., & Lin, B. (2024). Phosphoric acid-doped cross-linked poly (phenylene oxide)-based membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 1417–1426.
- [89] Jang, H. S., Raj, C. J., & Yu, K. H. (2016). Enhanced supercapacitive performances of functionalized activated carbon in novel gel polymer electrolytes with ionic liquid redox-mediated poly (vinyl alcohol)/phosphoric acid. *RSC Advances*, 6(79), 75376–75383.
- [90] Kim, Y. S., Dong, L., & McGrath, J. E. (2003). State of water in disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties. *Macromolecules*, 36(17), 6281–6285.
- [91] Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. O., & Gottesfeld, S. (1993). Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 1041–1047.
- [92] Khaleque, M. A., Hossain, M. I., & Khan, M. Z. H. (2023). Nanostructured wearable electrochemical and biosensor towards healthcare management: A review. *RSC Advances*, 13(33), 22973–22997.
- [93] Park, H. B., Kamcev, J., & Freeman, B. D. (2017). Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, 356(6343).
- [94] Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., & Xie, Z. (2009). Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes. *Progress in Polymer Science*, 34(9), 969–981.
- [95] Rynkowska, E., Fatyeyeva, K., & Kujawski, W. (2019). Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: Effect on swelling and transport behavior. *Polymers*, 11(11), 1799.
- [96] Macdonald, J. R. (1989). Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems. *Applied Optics*, 28(6), 1083.
- [97] Wang, Z., Zheng, H., & Cao, Y. (2023). Effect of crosslinking conditions on the transport of protons and methanol in crosslinked polyvinyl alcohol membranes containing the phosphoric acid group. *Polymers*, 15(21), 4198.
- [98] Peinemann, K. V., & Nunes, S. P. (2011). *Membranes for life sciences*. John Wiley & Sons.